ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

ACHTNUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 130 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1901.

I

F

F

L

A

G
H
N

Do
Po

O.

J.
W

H.

J.

G.
F.

d'A

Ber

Inhalt des achtunddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. August 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 23. August 1901.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 17. September 1901.

Seite

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 1. Oktober 1901.

Referate.

Heft 5.

Ausgegeben am 18. Oktober 1901.

Heft 6.

Ausgegeben am 1. November 1901.

Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase.

Von

Emil Bose.

(Mit 4 Figuren im Text.)

II. Teil.

Inhalt:

Unterer Grenzwert der elektromotorischen Kraft des Groveschen Gaselements.

In der Zusammenfassung der Resultate des ersten Teils[1]) konnte der Satz aufgestellt werden, dass bei Anwendung von Gasen von Atmosphärendruck die E.K. der Groveschen Gaskette jedenfalls höher ist als bisher angenommen wurde. Obgleich dieser Satz letzthin durch die Arbeit von Wilsmore[2]) eine gute Bestätigung erfahren hat, will ich doch noch meine eigenen Resultate über die im ersten Teil mitgeteilten hinaus vervollständigen, zumal der untere Grenzwert noch nicht unbeträchtlich nach oben verschoben worden ist. Der im folgenden mitgeteilte Versuch ist gleichzeitig mit dem im ersten Teil auf S. 751 mitgeteilten angestellt mit dem Element $H_{III} - O_{III}$. Bezüglich der Apparate ist hier auf Teil I, S. 753 und folgende zu verweisen. Die Elektrodenfläche betrug etwa 450 qcm platinierte Platinfläche an jeder Elektrode, wovon etwa 300 qcm in den Elektrolyten tauchten. Das am 24. Oktober mit den Gasen beschickte Element ergab schon am nächsten Mittag einen höheren Wert als 1·08 Volt, und die E.K. stieg im Laufe von etwa 14 Tagen bis zu einem maximalen Werte an, der im Mittel sämtlicher Bestimmungen vom 11.—15. November 1899 1·1220 Volt betrug. Die Temperatur betrug im Mittel bei diesen Werten 25·06°, der Druck der Gase betrug 757·5 mm Quecksilber. Auch bei 31·57° und 40° gelang es, einige Messungen auszuführen, doch waren hier die Elektroden schon nicht mehr mit Sicherheit dicht zu erhalten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 701 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **35,** 291 (1900).

Tabelle 1.

Element H_{III} — O_{III}, H_2SO_4 0·01-äquiv.

Zeit	H_{III} gegen die Normalelektrode		O_{III} gegen die Normalelektrode		E		
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	direkt gemessen
25°. Mittel bei den höchsten Werten 25·06°.							
25. Okt. 12h 30							1·0857
26. „ 12		0·46581		0·63525		1·10106	1·0988
2. Nov. 12—1	0·46479	0·46421	0·62792	0·62773	1·09271	1·09194	
3. „ 10—11	0·46490	0·46462	0·64623	0·64766	1·11113	1·11228	1·1119
3½—4½	0·46677	0·46526	0·64816	0·64876	1·11493	1·11402	1·1139
4. „ 5—6 nach.	0·46690	0·46577	0·64954	0·65132	1·11644	1·11709	1·1172
abends 10—10½	0·46714	0·46627	0·61071	0·61276	1·07785	1·07903	
5. Nov.	0·46616	0·46641	0·63584	0·63653	1·10200	1·10294	
6. „ 7—8 abds.	0·48145	0·47695	0·63979	0·64332	1·12124	1·12027	1·1130
7. „ 5	0·46503	0·46432	0·64623	0·64745	1·11126	1·11177	1·1113
8. „ 9—10	0·46559	0·46456	0·65185	0·65296	1·11744	1·11752	1·1186
9. „ 9	0·46627	0·46504	0·65340	0·65407	1·11967	1·11911	1·1194
11. „ 4—5	0·46569	0·46521	0·65578	0·65633	1·12147	1·12173	1·1212
12. „ 4—5	0·46558	0·46475	0·65741	0·65653	1·12299	1·12118	1·1219
14. „ 5—6	0·46670	0·46709	0·65578	0·65631	1·12248	1·12340	1·1212
9							1·1209
15. „ 10—11	0·46635	0·46571	0·65641	0·65780	1·12276	1·12351	1·1210
30°. Mittel 31·57.							
15. „ 2—3							1·1188
8—9	0·46483	0·46453	0·65409	0·65465	1·11892	1·11918	1·1177
16. „ 10—11	0·46349	0·46487	0·65352	0·65371	1·11701	1·11858	1·1170
40°.							
16. „ 12—1							1·1094
17. „ 10—12	0·46361	0·45886	0·64771	0·64784	1·11132	1·10670	1·1107
17. „ 10 abends							1·1088
18. „ 4—5							1·1068
19. „ 12	0·45903	0·45893	0·65146	0·65163	1·11049	1·10056	
20. „ 11—12		0·45908		0·64657		1·10565	1·1094

Als Mittelwert aus allen Beobachtungen vom 11.—15. November (Maximum bei 25·06°) ergiebt sich:

$$E_{[25·06,\ 757·5]} = 1·1220 \text{ Volt.}$$

Aus $E - q = T\dfrac{dE}{dT}$ und $q = 1·4608$ Volt folgt:

$$\frac{dE}{dT_{25}} = -0·001137 \text{ Volt.}$$

Reduziert man E auf 25·00 und 760 mm, so wird:

$$E_{25·00}^{760} = 1·1227 \text{ Volt.}$$

Der beobachtete Maximalwert $E_{25·06}^{757·5} = 1·1235$ giebt reduziert:

$$E_{25·00}^{760} = 1·1242 \text{ Volt.}$$

Für die Temperaturen 31·57 und 40° ergiebt sich im Mittel:

$$E_{31 \cdot 57} = 1 \cdot 1182 \qquad \left(\frac{dE}{dT}\right)_{31 \cdot 57^0} = -0 \cdot 001125,$$

$$E_{40} = 1 \cdot 1090 \qquad \left(\frac{dE}{dT}\right)_{40 \cdot 0^0} = -0 \cdot 001124.$$

Berechnet man aus den Werten für 31·57 und 40° rückwärts $E_{25 \cdot 00}$, so ergiebt sich:

$E_{25} = 1 \cdot 1256$ (aus den Daten für 31·57°),
$E_{25} = 1 \cdot 1259$ („ „ „ „ 40°).

Aus diesen für E_{25} berechneten Werten geht hervor, dass der gefundene Wert sicher noch zu niedrig war. Der Sättigungszustand war also bei 25° noch nicht erreicht, bei den höheren Temperaturen war das Element dem Gleichgewichtszustand jedenfalls schon erheblich näher, da die Löslichkeit der Gase mit steigender Temperatur, sowohl in dem Elektrolyten, als auch in dem Metalle abnimmt.

Stellen wir die für den Wert der Knallgaskette erhaltenen höchsten Zahlen zusammen, so ergiebt sich folgende Reihe.

Unterer Grenzwert der E. K. der Groveschen Gaskette.

Smale[1]	Säuren	1·073 Volt
	Basen	1·094
Bose, diese Untersuchung: Teil I		1·106
W. W. Tschepinsky[2]		1·120
Wilsmore		1·120—1·121
Crotogino[3]		1·122[4]
Bose (Teil II)	Mittel	1·1227
	Maximum	1·1242

Dass alle diese Zahlen nur als untere Grenzwerte zu betrachten sind, ist nach den bisher gemachten Erfahrungen durchaus klar, und über die Lage des wahren Wertes liess sich zunächst auch nicht einmal annähernd etwas sicheres sagen. [Gesprächsweise wurde mir gegenüber sogar die Vermutung geäussert, es könne sich schliesslich vielleicht der Wert 1·67 Volt als Grenzwert erreichen lassen.] Um nun wenigstens diesen weiten Spielraum der Unsicherheit einzuschränken, war es unbedingt notwendig, zunächst einmal einen oberen Grenzwert für die E. K. der Wasserstoff—Sauerstoffkette aufzusuchen.

Versuche, für die E. K. der Groveschen Gaskette einen oberen Grenzwert zu finden.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst mit den grossen Gaselementen der ersten Arbeit Versuche angestellt. Die Elemente wurden zu diesem

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 602 (1894). [2]) Russ. phys.-chem. Ges. zu St. Petersburg, Sitzung vom 1. (14.) Febr. 1901. [3]) Inaug. Dissert., Giessen 1900.
[4]) Durch Druckumrechnung unsicher.

Zwecke zunächst vollständig mit dem Elektrolyten, verdünnter, reinster Schwefelsäure, gefüllt und alsdann längere Zeit mit sehr geringer Stromdichte aufgeladen, derart, dass die früheren Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden wieder mit demselben Gase wie vorher beladen wurden. Da die Elemente einen sehr hohen inneren Widerstand besassen, diente zum Aufladen die Beleuchtungsspannung von 110 Volt. Die Stromstärke bei der Ladung wurde fortgesetzt durch ein Präzisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske kontrolliert. Die Ladestromdichten betrugen niemals mehr als einige Milliampère auf 100 qcm platinierte Elektrodenfläche, waren also sehr klein. Es liess sich erwarten, dass nach mehrtägiger Ladung die Elektroden mit den Gasen gegenüber Atmosphärendruck erheblich übersättigt sein würden, alsdann konnte man hoffen, bei dem allmählichen Abfall der Spannung des Elements schliesslich zu oberen Werten für das Wasserstoff-Sauerstoffelement zu gelangen.

Über diese Versuche möge nunmehr berichtet werden.

Tabelle 2.

Element $O_{III} - H_{III}$.

Aufgeladen vom 4. Oktober: 4 Uhr 30 Min. nachm.
bis 10. „ 9 „ 30 „ vorm.

Ladedauer: 5 Tage 17 Stunden.
Ladespannung: 110 Volt.
Mittlere Stromstärke: 0·002 Ampère.
Mittlerer Widerstand: 55000 Ω
Elektrodenfläche: 450 qcm.
Mittlere Stromdichte: 0·0004 Ampère auf 100 qcm.
Hineingeladene Elektrizitätsmenge: 0·28 Ampèrestunden = 0·01 F.
Abgeschiedene Gasmenge: 120 ccm H_2, 60 ccm O_2.
Mitteltemperatur während der Versuchsdauer: 16·5° ± 0·5°.

(Siehe Fig. 1, Kurve 1).

Nr. der Beobachtung	Datum, Zeit				Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt
1	10. Oktober	9h	41'		0·0077	1·4139
2			42	40"	88	09
3			44	15	99	1·4088
4			47	10	119	57
5			49	5	132	36
6			52		153	07
7			55		174	1·3987
8			57	20	188	71
9		10	0	30	212	51
10			3	55	237	31
11			9	25	275	01
12			13	20	302	1·3882
13			22	55	369	42
14			24	35	378	33

Nr. der Beobachtung	Datum, Zeit				Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt
15	10. Oktober	10h	31′		0·0424	1·3814
16			39	20″	483	1·3784
17			54	55	591	37
18		11	1	30	636	17
19			8	45	686	1·3696
20			16	15	731	77
21			24	30	796	57
22			32	50	841	37
23			42	15	918	17
24			51	20	981	1·3598
25		12	1		0·1050	78
26			10	30	112	59
27			22		120	40
28			32	40	129	20
29			45	30	136	01
30			58		145	1·3472
31		2	9	30	194	1·3389
32		4	7	15	276	269
33			26		289	47
34			45	45	303	30
35		5	10	45	320	10
36			46		355	1·3183
37		8	40		466	056
38	11.	3			1·23	1·244
39			36		29	3
40		4	50		31	0
41		6	11		37	374
42	12.	8	44		96	140
43		12	20		2·12	085
44		7	20		43	1·2013
45	13.	9	6		98	1869
46		3	55		3·26	19
47	14.	9	30		4·00	1·1690
48	15.	8	55		97	569
49		5	20		5·33	29
50	16.	9	5		98	461
51	17.	9	35		7·00	371
52	18.	9	45		8·01	06
53	19.	9	25		9·00	217
54	20.	9	25		10·00	163
55	21.	9	40		11·00	04
56	22.	12	40		12·13	040
57	23.	8	40		96	1·1003

Die E. K. des Elements fiel in ziemlich schnellem Tempo ab, passierte am neunten Tage die höchsten von unten erreichten Werte und nahm gleichmässig weiter ab. Damit war deutlich gezeigt, dass durch diese Beladung die 0·0025 ($^1/_{400}$) mm dicken Platinfolien der Elektroden noch keineswegs mit den Gasen gesättigt waren. Da ich nach den früheren Erfahrungen ähnliches schon voraussah, war die Ladung des Elements $O_{II}-H_{II}$ gleichzeitig mit der von $O_{III}-H_{III}$ begonnen worden (sie erfolgt wegen der besseren Leitfähigkeit der Säure mit

etwa viermal stärkerem Strome) und wurde während der ganzen Dauer des letzten Versuches fortgesetzt. Nach Beendigung dieses Versuchs wurde die Ladung von $O_{II} - H_{II}$ unterbrochen und die Depolarisation dieses Elements verfolgt. Bei Element $O_{II} - H_{II}$ war nun in der That das erreicht, was ich gewollt hatte; das Platin war in ausreichender Weise mit den Gasen beladen, der Verlauf der Depolarisation erfolgte ausserordentlich viel langsamer als wie beidem vorherigen Versuch und liess einen deutlichen oberen Grenzwert der E. K. erkennen.

Tabelle 3.

Element $O_{II} - H_{II}$.

Aufgeladen vom 4. Oktober 4 Uhr 30 Min. nachm.
bis 23. „ 3 „ 5 „ „

Ladedauer: 18 Tage $22^1/_4$ Stunden.
Ladespannung: 110 Volt.
Mittlere Stromstärke: 0·008 Ampère.
Mittlerer Widerstand: 14000 Ω
Elektrodenfläche: 450 qcm
Mittlere Stromdichte: 0·0018 Ampère auf 100 qcm.
Hineingeladene Elektrizitätsmenge: 3·6 Ampèrestunden = 0·33 F.
Abgeschiedene Gasmenge: 1500 ccm H_2
750 ccm O_2 (0° 760 mm).

(Siehe Fig. 1, Kurve 2.)

Nr. der Beobachtung	Datum. Zeit				Zeit mit Ende der Ladung in Tagen	E. V. Volt	Temperatur
1	23. Oktober	3h	10′	10″	0·0036	1·4706	18·1
2			12	55	055	606	
3			15	15	068	549	
4			21	0	112	498	
5			27	50	153	47	
6			38	10	230	396	
7			50	30	317	45	
8		4	7	5	431	294	
9			35	20	663	43	
10		5	2	30	0·0817	192	
11			39		1071	41	
12		6	2		1265	1·4110	17·8
13	24. Oktober	8	15		71	1·3782	17·3
14		11	17		84	690	
15		11	48		86	76	
16		7	35		1·19	490	
17	25. Oktober	8	30		1·73	305	17·1
18		4	0		2·04	245	
19		5	23		2·09	31	17·3
20	26. Oktober	8	25		2·72	089	2
21		5	0		3·08	25	2
22	27. Oktober	8	8		3·71	1·2927	0
23		5	25		4·09	14	1

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit		Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
24	28. Oktober	9h	30′	4·77	1·2807	17·0
25	29.	8	40	5·73	733	16·7
26		5	3	6·08	01	17·0
27	30.	9	5	6·75	651	2
28		6	15	7·13	21	2
29	31.	8	15	7·72	577	2
30		6	10	8·12	61	2
31	1. November	8	30	8·73	24	2
32		5	30	9·10	495	1
33	2.	8	40	9·73	53	2
34		4	45	10·07	38	1
35	3.	8	0	71	06	0
36	4.	9	20	11·76	360	16·7
37		4	45	12·06	42	6
38	5.	9	3	12·75	10	6
39		5	20	13·08	297	6
40	6.	8	15	72	80	5
41		6	15	14·13	58	5
42	7.	9	20	76	29	7
43		6	40	15·14	11	8
44	8.	8	25	15·72	185	17·1
45		5	38	16·10	74	1
46	9.	8	28	72	47	3
47		5	20	17·09	35	4
48	10.	7	40	69	28	16·9
49		6	30	18·14	19	5
50	11.	10	40	81	094	5
51	12.	8	40	19·73	52	8
52		7	15	20·18	1·1973	8
53	13.	9	0	75	55	7
54		6	5	21·12	62	7
55	14.	8	0	71	1·2015	6
56		12	0	88	10	5
57		6	10	22·12	03	4
58	15.	8	50	74	1·1986	5
59	16.	8	30	23·73	59	8
60		12	30	90	55	9
61	17.	8	10	24·71	28	17·4
62		6	40	25·14	19	5
63	18.	9	10	75	06	4
64		6	5	26·12	896	5
65	19.	9	20	76	798	4
66		4	45	27·07	82	4
67	20.	8	35	73	84	3
68		12	0	88	85	2
69		4	10	28·04	88	2
70	21.	9	15	76	46	2
71	22.	9	0	29·75	1·1748	4
72		5	20	30·09	812	5
73	23.	10	40	81	762	16·9
74		12	25	89	55	8
75	24.	7	40	31·69	683	7
76		1	10	92	74	6
77		6	35	32·14	65	7
78	25.	9	30	77	56	8
79		6	35	33·14	46	85

Nr. der Beobachtung	Datum. Zeit			Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
80	26. Oktober	8h	30′	33·73	1·1649	16·9
81	27.	8	40	34·73	54	8
82	28.	8	5	35·71	35	7
83		6	10	36·12	91	7
84	29.	11	10	83	58	75
85		5	45	37·11	43	9
86	30.	9	0	75	47	17·15
87		5	20	38·09	67	25
88	1. Dezember	9	20	76	66	0
89		4	55	39·07	66	16·8
90	2.	9	35	77	54	65
91	3.	8	55	40·74	35	2
92		7	20	41·18	37	3
93	4.	9	0	75	30	1
94		6	10	42·12	02	2
95	5.	9	10	75	1·1594	17·0
96		6	10	43·12	88	1
97	6.	9	5	75	59	15
98		6	5	44·12	1·1461	1
99	7.	9	20	76	50	1
100	8.	10	40	45·81	1·1576	1
101	9.	10	6	46·79	65	16·6
102	10.	10	0	47·79	1·1432	8
103		5	45	48·11	78	85
104	11.	9	30	77	1·1533	17·0
105		6	30	49·14	1·1387	0
106	12.	8	10	71	66	16·95
107		6	0	50·12	74	9
108	13.	9	0	75	1·1443	17·2
109	14	9	5	51·75	1·1360	25
110		6	20	52·13	478	25
111	15.	8	15	72	68	3
112		6	30	53·14	350	2
113	16.	11	10	83	39	3
114	17.	9	45	54·78	448	2
115		5	50	55·11	46	2
116	18.	8	40	73	40	1
117		6	10	56·12	31	05
118	19.	9	5	75	31	16·85
119		5	30	57·10	21	75
120	20.	8	35	73	14	85
121		8	35	58·23	1·1251	92
122	21.	8	05	71	306	95
123		6	35	59·14	299	9
124	22.	8	40	73	385	95
125		8	20	60·22	81	17·00
126	23.	8	40	73	25	1
127		7	15	61·18	64	02
128	24.	8	25	72	62	16·9
129	25.	9	35	62·77	53	5
130	26.	1	20	63·93	223	8
131	27.	9	20	64·76	300	8
132	28.	8	45	65·74	225	8
133	29.	9	05	66·75	209	6
134	30.	4	3	68·04	282	9
135	2. Jan 1901	12	15	70·89	83	16·8

Nr. der Beobachtung	Datum. Zeit		Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
136	4. Januar	11h 45′	72·86	1·1255	16·75
137	5.	6 30	74·14	34	12·6
138	8.	5 25	77·09	1·1096	13·1
139	9.	10 40	77·81	93	14·1

Nachdem die Depolarisation etwa 32 Tage, allmählich immer langsamer werdend, fortgeschritten war, trat eine Periode von etwa zehn Tagen ein, während welcher die E. K. des Elements merklich konstant war. Da aber, wie schon im ersten Teil bemerkt, die Bauart der Elemente vermöge der isolierten Einführung der zehn Zuleitungen für die Teilelektroden nicht für solch lange Versuchsdauer die völlige Reinheit der Gase gewährleistete, so machte die Abnahme der E. K. auch hier nicht Halt, sondern ging nach längerer Pause allmählich weiter, und zwar bei diesem Elemente in seltsamen Schwankungen, auf deren wahrscheinliche Ursache ich erst nach längerer Zeit verfiel, nachdem bei dem Depolarisationsverlauf des inzwischen neugeladenen Elements $O_{\mathrm{III}} - H_{\mathrm{III}}$ ebenfalls eine auffallende Schwankung eintrat, für welche die wahrscheinliche Ursache angegeben werden konnte. Während der Periode konstanter E. K., zeigte das Element eine mittlere Spannung von 1·1650 Volt. Dieser Wert war zu korrigieren wegen der Konzentrationskette, die durch die ungleiche Säurekonzentration an der Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode bedingt wurde, ferner bezog er sich auf 771·3 mm und eine mittlere Temperatur von 16·8°.

Die Korrektion wegen der Konzentrationskette erfolgt folgendermassen. Es ist:

$$\underbrace{Pt \mid H_2 \mid \overset{H_2SO_4}{c_1 \quad c_2} \mid O_2 \mid Pt}_{1\cdot1650} = \underbrace{Pt \mid H_2 \mid \overset{H_2SO_4}{c_1 \quad c_2} \mid H_2 \mid Pt}_{\varepsilon} + \underbrace{Pt \mid H_2 \mid \overset{H_2SO_4}{c_2} \mid O_2 \mid Pt.}_{E^{771\cdot3}_{16\cdot8^0}}$$

Aus den spezifischen Gewichten der verdünnten Schwefelsäure an der Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode:

$$s_1 = 1\cdot0098,$$
$$s_2 = 1\cdot0111,$$

berechnet sich E unter Berücksichtigung der Dissociation und der Annahme der Überführungszahl $(1 - n) = 0\cdot188$ zu:

$$\varepsilon = +0\cdot0011 \text{ Volt.}$$

Die Temperaturumrechnung ergiebt einen Abzug von 0·0095 Volt unter Annahme von $\frac{dE}{dT_{25}} = -0\cdot001137$, die Druckkorrektion bedingt

einen Abzug von 0·0003 Volt. Wir erhalten also hiernach als oberen Grenzwert der E. K. der Knallgaskette einen Wert von:

$$E_{25}^{760} = 1{\cdot}1542 \text{ Volt (obere Grenze)}.$$

Nehmen wir als unteren Wert das Maximum:

$$E_{25}^{760} = 1{\cdot}1242 \text{ Volt (untere Grenze)},$$

so zeigen beide Zahlen eine Differenz von genau:

0·03 Volt.

Das Mittel beider Zahlen:

$$E_{25}^{760} = 1{\cdot}1392 \text{ Volt},$$

dürfte jedenfalls bis auf eine Unsicherheit von höchstens 1·3 % den Gleichgewichtswert für die E. K. des Groveschen Gaselements darstellen.

Beim Element $O_{III} - H_{III}$ war die zweite Ladung noch weiter getrieben als beim vorigen Versuch, dennoch aber war das Resultat dieses Versuchs kein so klares als das letzte, weil die Dichtungen dieses Elements weniger gut waren. Der Abfall der Depolarisation erfolgte hier zwar zunächst langsamer, dann aber schneller als bei $O_{II} - H_{II}$; demgemäss war die Periode annähernder Konstanz der E. K. auch bei weitem weniger ausgeprägt.

Tabelle 4.

Element $O_{III} - H_{III}$.

Aufgeladen vom 23. Oktober	12 Uhr mittags.
bis 23. November	12 „ „
Ladedauer:	30 Tage.
Ladespannung:	110 Volt.
Mittlere Stromstärke:	0·006 Ampère auf 100 qcm
Mittlerer Widerstand	18400 Ω,
Elektrodenfläche:	ca. 450 qcm,
Stromdichte:	0·00133 Ampère auf 100 qcm.
Hineingeladene Elektrizitätsmenge:	4·39 Ampèrestunden.
	0·17′ F.
Abgeschiedene Gasmenge:	1830 ccm H_2,
	920 „ O_2.

Die im allgemeinen geringer als bei dem in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuche gehaltene Stromstärke (und folglich auch Dichte) wurde an den letzten Ladetagen auf etwa 0·01 Ampère erhöht.

(Siehe Fig. 1, Kurve 3.)

Nr. der Beobachtung	Datum. Zeit	Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
1	23. November 12h 33′	0·0217	1·4922	16·75
2	1 3	44	840	„

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit		Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
3	23. November	6h	35′	0·273	1·4530	16·7
4	24.	7	40	0·820	135	7
5		1	10	1·048	026	6
6		3	45	1·156	1·3976	65
7		6	30	1·271	924	7
8	25.	9	35	1·897	692	8
9		11	45	1·990	662	8
10		6	30	2·271	582	85
11	26.	8	35	2·857	435	9
12		12	35	3·024	411	9
13		6	0	3·250	346	8
14	27.	8h	35	3·857	223	8
15		1	10	4·042	186	8
16		5	10	4·215	153	8
17	28.	8	5	4·837	052	7
18		6	25	5·267	1·2979	75
19	29.	11	0	5·957	888	75
20		5	50	6·242	850	9
21	30.	8	55	6·872	771	17·15
22		5	20	7·222	734	25
23	1. Dezember	9	15	7·885	675	0
24		4	57	8·207	644	16·8
25	2.	9	30	8·895	582	65
26	3.	9	0	9·874	625	2
27	4.	9	10	10·88	452	1
28		9	20	10·89	429	1
19		6	5	11·25	354	2
30	5.	9	15	11·88	276	17·0
31		6	15	12·26	257	1
32	6.	9	10	12·88	232	15
33		4	35	13·19	223	15
34	7.	9	25	13·89	185	1
35	8.	10	35	14·94	150	1
36	9.	10	5	15·92	085	16·6
37	10.	10	5	16·92	041	8
38		5	50	17·24	028	85
39	11.	9	30	17·90	004	17·0
40		6	30	18·27	1·1992	0
41	12.	8	8	18·84	981	16·95
42		6	5	19·25	967	9
43	13.	9	0	19·87	932	17·2
44		6	10	20·26	921	15
45	14.	9	10	20·88	1·1896	25
46		6	22	21·27	889	25
47	15.	8	10	21·84	878	3
48		6	30	22·27	856	2
49	16.	10	10	22·92	833	3
50	17.	9	50	23·91	820	2
51		5	45	24·24	803	2
52	18.	8	35	24·86	1·1782	1
53		6	10	25·26	767	17·05
54	19.	9	10	25·88	739	16·85
55		5	25	26·23	734	75
56	20.	8	40	26·86	713	85
57		8	32	27·35	698	92
58	21.	8	8	27·84	686	95

Nr. der Beobachtung	Datum. Zeit			Zeit seit Ende der Ladung in Tagen	E. K. Volt	Temperatur
59	21. Dezember	6h	35′	28·27	1·1673	16·9
60	22.	8	45	28·86	60	95
61		8	20	29·35	49	17·00
62	23.	8	43	29·86	35	1
63		7	14	30·30	65	02
64	24.	8	30	30·85	53	16·9
65	25.	9	35	31·90	583	5
66	26.	1	20	33·04	54	3
67	27.	9	17	33·89	38	3
68	28.	8	48	34·87	18	3
69	29.	9	7	35·88	494	6
70	30.	4	0	37·17	64	9
71	2. Januar	12	20	40·02	39	8
72	4.	11	45	41·98	00	75
73	5.	6	30	43·27	381	6
74	8.	5	25	46·22	11	13·1
75	9.	10	40	46·94	291	14·1
76	11.	10	8	48·92	54	16·0
77	14.	9	30	51·90	1·1221	4
78	15.	5	30	53·23	206	2
79	22.	11	11	59·96	117	4
80	29.	9	40	66·90	040	7
81	31.	3	20	69·13	1·0950	3
82	2. Februar	4	23	71·18	26	4
83	4.	9	17	72·89	01	4
		11	10	Versuch abgebrochen. Spez. Gewicht bestimmt.		

Die als Grenzwert anzusprechende Stelle ergiebt sich hier zu etwa:

$$E_{17}^{740} = 1·1452.$$

Die Konzentrationskette wirkte hier in entgegengesetzter Richtung, da die Kathodenlösung wegen der zu erwartenden Konzentrationsverschiebung im voraus erheblich konzentrierter gewählt war und auch am Ende des Versuchs das höhere spezifische Gewicht gab. Es war:

$$s_1 = 1·029 \quad s_2 = 1·021.$$

Daraus ergiebt sich $\varepsilon = -0·0023$ von E_{17}^{740} zu subtrahieren.

Die Druckkorrektion beträgt $+0·0005$.

Die Temperaturkorrektion beträgt $-0·0091$.

Es folgt also als oberer Grenzwert:

$$E_{25}^{760} = 1·1384.$$

Obgleich dieser obere Grenzwert sich dem höchsten von unten erreichten Wert erheblich mehr nähert, als der aus dem vorigen Versuch ermittelte, halte ich denselben doch für viel zu unsicher, als dass ich ihm zur Eingrenzung des Wertes der Gaskette irgend welches Gewicht beilegen möchte. Weitere Versuche zur Eingrenzung der elektromotorischen Kraft des Wasserstoff-Sauerstoffelements sind im Gange.

Vorläufig dürfte wohl die mit Sicherheit mögliche Eingrenzung durch die Angabe gegeben sein:

$$E_{25}^{760} = 1{\cdot}1392 + 0{\cdot}0150 \text{ Volt.}$$

Von den der Bildungswärme einer g-Molekel Wasser entsprechenden: 67 520 Kal.
sind demnach: 52 654 $\pm$ 693 Kal.
frei verwandelbar.

Zur Diffusion in festen Körpern.

Schon die Versuche von Teil I dieser Untersuchungen[1], sowie auch die daselbst angeführten früheren Beobachtungen von Helmholtz u. a. sprechen deutlich dafür, dass wir es bei den im Elektrodenmetall gelösten Gasen häufig mit Diffusionserscheinungen zu thun haben, die sich hier also in festen Körpern abspielen. (Es dürfte nicht unangebracht sein, vielleicht einmal darauf hinzuweisen, dass gerade dieser Fall von Diffusion in Metallen, in denen elektromotorisch wirksame Gase als gelöste Stoffe auftreten, zum Studium solcher Vorgänge besonders geeignet sein wird.)

Diffusionsvorgänge dieser Art spielen nun sicherlich bei dem Depolarisationsverlauf der zur Erreichung eines oberen Grenzwertes aufgeladenen Elemente eine beträchtliche Rolle. Der Elektrolyt musste an den beiden Elektroden entsprechend der Art und Weise der Herrichtung des Elements durch das Aufladen sicherlich mit den Gasen gesättigt sein, doch war auch keine Übersättigung zu befürchten, da ja fortwährende Gasentwickelung, also Blasenbildung im Elektrolyten stattgefunden hatte.

Die Metallelektroden dagegen waren zunächst sicher, zum wenigsten in ihren oberflächlichen Schichten, mit den Gasen überladen. Diese Übersättigung mit Wasserstoff verschwindet nun allmählich einerseits durch Abgabe des Gases an den Elektrolyten und den Gasraum, andererseits aber auch, falls die Elektrode nicht durch und durch gesättigt war, durch weiteres Hineindiffundieren des in den äusseren Schichten gelösten Gases in die innere ungesättigte Elektrodensubstanz hinein.

Im Falle des ersten angeführten Versuches (Tab. 1 und Fig. 1, Kurve 1) zeigt die gegenüber den beiden folgenden Versuchen relativ schnelle Abnahme der Spannung (welch letztere ja durch die in Teil I abgeleiteten Gleichungen mit der Konzentration der Gase in den Elektroden in direkter Beziehung steht), dass die Sättigung des Elektrodenmetalls trotz der mehr als fünftägigen Ladedauer sicherlich noch nicht er-

[1] Loc. cit. auf S. 727ff.; desgl. auf S. 705ff.

reicht war. Andererseits spricht bei den beiden folgenden Versuchen der Umstand, dass bei ihnen trotz verschiedener Stromdichte und Beladungsdauer die elektromotorische Kraft des Elements in sehr ähnlicher Weise abnahm, dafür, dass hier wenigstens eine ziemlich durchgreifende Sättigung des Elektrodenmetalls erfolgt sein musste. Es verhielten sich bei:

den Elementen	II : III
die Ladedauern wie	1 : 1·58
die mittleren Stromdichten wie	1 : 0·75
die hineingeladenen Elektrizitätsmengen wie	1 : 1·22

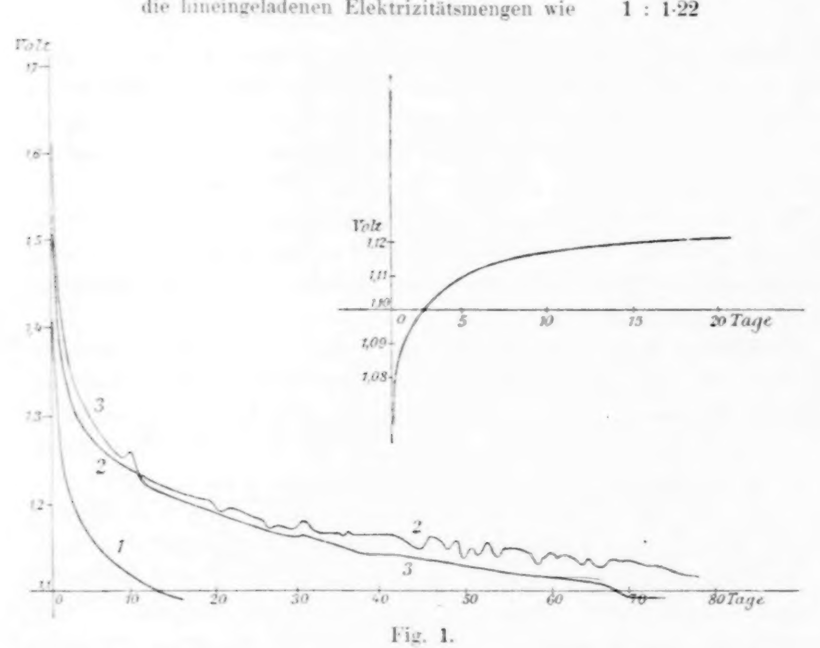


Fig. 1.

Auch der Umstand, dass bei Tabelle 4 (Fig. 1, Kurve 3) die Stromdichte an den letzten Tagen höher als bei Tab. 3 (Fig. 1, Kurve 2) war, kommt bei der Entladung zum Ausdruck, indem bei Tabelle 3 die Spannung zunächst erheblich langsamer abfiel als bei Tabelle 2, während nachher das im allgemeinen mit höherer Stromdichte geladene Element die höher E. K. zeigte.

Die Polarisation von Platinelektroden, die in weitaus den meisten Fällen beobachtet wird, ist also als eine ziemlich oberflächliche zu betrachten, wenn schon der Prozess einer wirklich vollständigen Sättigung von Platinfolien, die nur 0·0025 mm dick sind, so lange Zeit in Anspruch nimmt. Dieser Vorgang der langsamen Sättigung erscheint nur verständlich, sobald wir ihn als einen Diffusionsvorgang des gelösten Gases im Elek-

trodenmetall auffassen. Dass Diffusionen in festen Medien sich mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit vollziehen werden, als in flüssigen, ist a priori klar wegen der in festen Körpern ausserordentlich viel grösseren inneren Reibung als in Flüssigkeiten, ferner wegen des völligen Fortfalls der Konvektion in festen Körpern, die sicherlich in Flüssigkeiten auch bei speziellen Diffusionsuntersuchungen oft nicht völlig vermieden erscheint[1]).

Dann erklärt sich auch der wochenlang dauernde allmähliche Depolarisationsvorgang der Elektroden aus dem mit gleicher Langsamkeit erfolgenden Hervordiffundieren des Gases aus den noch übersättigten inneren Teilen der Elektrode. Für die Langsamkeit der Diffusionsvorgänge von Wasserstoff und Sauerstoff in Platin spricht ausser den schon in Teil I erwähnten Thatsachen auch sehr deutlich der Umstand, dass Sauerstoff- und Wasserstoffpolarisationen in Metallen bekanntermassen sich überlagern und nach längerer Zeit nacheinander wieder zum Vorschein kommen können. Fände in relativ kurzer Zeit Vermischung der gelösten Gase im Inneren der Elektrode statt, so würden bei allmählicher Depolarisation beide Gase gleichzeitig an die Oberfläche kommen und die Elektrode das Potential des dort vorherrschenden Gases zeigen müssen, da das andere an der Oberfläche durch Wasserbildung vernichtet werden würde. Sind aber schon die verschiedenen Gase nebeneinander derart beständig, dass selbst in ziemlich langer Zeit keine vollständige Vermischung eintritt, so müssen es naturgemäss blosse Konzentrationsunterschiede eines und desselben Gases noch viel mehr sein, so dass auch frühere Intensitätsunterschiede der Polarisation sich noch nach längerer Zeit bemerkbar machen können. Dies scheint mir auch im zeitlichen Verlauf die Erklärung der merkwürdigen Schwankungen der Depolarisation zu sein. [Vergleiche Tabelle 3 und 4 und die entsprechenden Kurven.] Begründet erscheint mir die Vermutung besonders dadurch, dass beim Laden für den Versuch der Tabelle 4 nur einmal, und zwar gegen Ende der Ladezeit eine Unterbrechung der Ladung während einer Nacht durch Bildung einer Gasblase im Inneren des Verbindungsrohrs der beiden Elektroden stattfand, während beim Versuch 2 im Beginne bis Mitte der Ladezeit eine Reihe solcher Unterbrechungen stattfand. Da es mir bei Ausführung der Ladungen nur auf den Effekt derselben ankam, und ich auf die Nebenerscheinungen bei der Entladung noch keine solche Aufmerksamkeit gerichtet hatte, so ist es mir

---

[1]) Als Diffusionserscheinungen in festen Körpern seien auch erwähnt die von Spring beobachteten Thatsachen: Diese Zeitschr. **2**, 536 (1888); **15**, 65 (**1894**); ferner Bull. soc. chim. **46**, 290 (1886) u. a. a. O.

leider nicht möglich, die Schwankungen bei der Entladung mit korrespondierenden Erscheinungen bei der Ladung in genaue Parallele zu setzen und meine Vermutung zu beweisen. Auffallend bleibt es jedoch, dass bei dem Versuch 3 nur eine derartige Schwankung stattfand, und zwar bald nach Beginn der Entladung, bei Versuch 2 dagegen zahlreiche solche Schwankungen vorzüglich bei weiter vorgeschrittener Depolarisation. Es erscheint mir also jedenfalls die Vermutung ausreichend begründet zu sein, dass die Schwankungen im Verlauf der Depolarisation hier lediglich als ein Bericht der Elektroden über ihre eigene Vorgeschichte anzusprechen sind.

Um über die Grenzen, in denen es möglich und gestattet sein dürfte, aus solchen späteren Erscheinungen (zeitliche Potentialschwankungen der Elektroden) Rückschlüsse auf deren Vorgeschichte zu thun, sich eine gewisse Aufklärung zu verschaffen, mussten etwa folgende Sätze in exakten Versuchsreihen geprüft werden. 1. Es ist bekannt, dass beispielsweise eine Wasserstoffpolarisation eine Platinplatte zu durchdringen vermag (Helmholtz, Root, Crova etc. Litteratur siehe Teil I). Es muss daher möglich sein, vermittelst abwechselnd stärkerer und schwächerer Polarisation in genügend grossen Zwischenräumen durch eine Platinplatte hindurch entsprechende Potentialschwankungen zu erzielen, deren Form bei der Übertragung zwar stark verändert werden wird, da die Diffusionsvorgänge sowohl die Schärfen verwischen, als auch die Amplitude verringern werden, die aber unter geeigneten Bedingungen, wenn auch stark geschwächt, doch sicher hindurchgelangen müssen. So dürfte etwa von einem derart _⌐¬_⌐¬_⌐¬_⌐¬_ zinnenartig gestalteten Polarisationsverlauf auf der einen Seite, auf der anderen eine stark geschwächte, glatt abgerundete Wellenlinie ∼∼∼ zum Vorschein kommen. Es wären also zunächst die Bedingungen, unter denen eine solche Zeichenübermittelung in fortschreitender Richtung möglichst günstig stattfindet, festzustellen.

2. Es ist bekannt, dass eine polarisierte Elektrode sich durch Gasabgabe depolarisiert.

Es wird also, wenn man eine Elektrode nur einseitig polarisiert und den Depolarisationsvorgang ebenfalls nur auf derselben Seite verfolgt, rückwärts wieder ein Teil der hineingeschickten „Signale“ zum Vorschein kommen, nur in umgekehrter Reihenfolge wie vorher, die letzten also zuerst und demgemäss am wenigsten geschwächt und verwischt. Es würde also von einem ebenso zinnenförmig verlaufenden Ladungsvorgang etwa das folgende Abbild zurückkehren.



Da die besprochenen Vorgänge (namentlich 1) sich auch ohne allzugrosse Schwierigkeiten theoretisch an der Hand der Differentialgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = a^2 \frac{d^2c}{dx^2}$$

genau verfolgen lassen, so dürfte sich mit ihrer Hilfe wohl auch eine Bestimmung von Diffusionskonstanten der Gase in den Elektroden ermöglichen lassen. Die kontinuierliche Aufnahme des Depolarisationsverlaufs mit Hilfe eines Elektrometers, die einzige wirklich grössere experimentelle Schwierigkeit, die eine derartige Untersuchung bieten dürfte, scheint dem Verfasser bei dem heutigen Stande unserer Elektrometertechnik keineswegs allzu gross zu sein, zumal die genaue Verfolgung eines solchen Vorganges nicht nur für die Kenntnis der Diffusionsvorgänge in festen Körpern im allgemeinen, sondern in diesem besonderen Falle auch für das eingehende Verständnis der Funktion von Edelmetallelektroden besonderes Interesse bieten würde.

Betrachten wir im Lichte der vorhergehenden Ausführungen die früheren Versuche von Smale, die Einstellung der Gaskette auch vom Übersättigungszustande aus zu erreichen, welche ebenfalls zu den niedrigen Werten der übrigen Smaleschen Zahlen führten, so zeigt es sich, dass man es hier jedenfalls mit nur ganz oberflächlich übersättigten Elektroden zu thun hatte infolge der viel zu geringen Beladungsdauer der Elektroden. Die Gase diffundierten hier aus der dünnen Übersättigungsschicht sowohl nach innen als nach aussen, und daher zeigten die Elemente bald wieder die niedrigen Potentialwerte, welche ihnen durch die Atmosphären von Wasserstoff und Sauerstoff in der kurzen Versuchsdauer gegeben wurden.

Das Wasserstoffsuperoxyd in der Gaskette.

Ausser dem Vorgange langsamer Diffusion, der die Einstellung der Sauerstoffelektrode zu einer so äusserst langsamen macht, kommt an der Sauerstoffelektrode noch eine langsame Wechselwirkung von Sauerstoff und Elektrolyt hinzu, vermöge deren Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, vielleicht nach der Gleichung:

$$O_2 + 2H_2O = 2H_2O_2,$$

resp.:

$$O + H_2O = H_2O_2.$$

Das so an der platinierten Platinelektrode entstandene Wasserstoffsuperoxyd weist ein höheres Oxydationspotential auf, als die zugehörige Sauerstoffelektrode in superoxydfreier Lösung liefert. Dies geht aus den Beobachtungen von Wilsmore[1]) hervor, der den langsamen Anstieg des Potentials einer Sauerstoffelektrode studiert hat.

Wilsmore hatte seine Sauerstoffelektroden hergestellt durch Vorüberleiten von gasförmigem Sauerstoff an der platinierten Platinelektrode und schreibt nun darüber:

„In dem Gefäss der Sauerstoffelektrode habe ich immer nach drei oder vier Tagen Wasserstoffsuperoxyd nachweisen können. . . .“ (Parallel damit geht der Anstieg des Potentials. Der Verf.) „Jedesmal brauchte man nur die Sauerstoffelektrode mit frischer Säure, bez. frischem Alkali zu beschicken, um wieder nach ein paar Stunden den ‚Normalwert‘ von 1·075—1·080 zu bekommen.“ Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bedingt hier also erhöhtes Oxydationspotential. Andererseits wirkt Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu dem Elektrolyten einer Sauerstoffelektrode auf das Potential erniedrigend, wie Wilsmore[2]) und früher schon Glaser[3]) beobachtet haben.

Da also eine gewisse, und zwar nicht unbeträchtliche Hydroperoxydkonzentration sich selbstthätig an einer von Sauerstoff umspülten platinierten Platinelektrode herstellt, muss zwischen Wasser, diesem Hydroperoxyd und Sauerstoff ein Gleichgewichtszustand existieren, welcher eine leicht nachweisbare Konzentration desselben verlangt. Andererseits werden Wasserstoffsuperoxydlösungen in Gegenwart von feinverteiltem Platin zerlegt, eine Thatsache, die schon Schönbein bekannt war, und zwar geht die katalytische Zersetzung praktisch bis zum vollständigen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds, wie das besonders aus der Arbeit von Bredig und Müller von Berneck[4]) hervorgeht, deren Verfasser allerdings mit kolloidalem Platin gearbeitet haben. Es gehen also unter Mitwirkung des Platins unter verschiedenen Bedingungen zwei direkt entgegengesetzte Prozesse vor sich, einmal Bildung, ein anderes Mal Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd, so dass es den Anschein gewährt, als ob man es hier mit zwei verschiedenen Substanzen zu thun habe, resp. mit zwei verschiedenen Modifikationen

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 298 (1900).
[2]) Loc. cit. [3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 374 (1898).
[4]) Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

des Wasserstoffsuperoxyds[1]). Polarisieren wir nun eine Platinelektrode anodisch bis zur sichtbaren Sauerstoffentwickelung, so werden wir je nach der Stärke der Polarisation den Sauerstoff unter ganz verschiedenen, beinahe beliebig hohen Drucken an der Elektrode zur Abscheidung bringen können (vergl. Nernsts Vortrag vor d. d. chem. Ges.)[2]). Infolgedessen wird auch der Vorgang der Wasserstoffsuperoxydbildung an der Sauerstoffelektrode sich derart vollziehen, als ob die Elektrode von Sauerstoff unter dem hohen Druck umspült würde, d. h. es wird sich nach dem Massenwirkungsgesetz eine entsprechend sehr viel höhere Konzentration von Wasserstoffsuperoxyd einstellen müssen, das in dieser Form als Oxydationsmittel wirkend, der Elektrode ebenfalls ein hohes Oxydationspotential verleiht. Hören wir nun auf, die Elektrode anodisch zu polarisieren, so wird die Elektrode nicht mehr unter dem hohen Sauerstoffdruck stehen wie vorher; die Konzentration des Sauerstoffs nähert sich bei Beibehaltung einer Sauerstoffatmosphäre der Konzentration einer durch einfache Bespülung mit Sauerstoff von Atmosphärendruck erhaltenen Sauerstoffelektrode. Es handelt sich nun darum, ob gleichzeitig das Gleichgewicht zwischen Wasser und Sauerstoff einerseits und Wasserstoffsuperoxyd andererseits sich nunmehr ebenfalls genügend schnell auf den geringeren Wert des Sauerstoffdruckes einstellen wird oder nicht. Dass der dazu nötige Zerfall des Hydroperoxyds von hohem Oxydationspotential sich bei glatten Elektroden ausserordentlich langsam vollzieht, dafür spricht der Umstand, dass ich bei solchen Elementen mit glatten Platin- und namentlich Goldelektroden hohe Oxydationspotentiale noch Monate lang nach dem Polarisieren gefunden habe (vergl. auch die merkwürdigen Erscheinungen an solchen anodisch polarisierten Goldelektroden weiter unten in Teil III dieser Untersuchungen).

Versucht man aber, die Einstellung des Gleichgewichts durch genügende Temperaturerhöhung zu beschleunigen, so zeigt sich die auffallende Thatsache, dass zwar die Konzentration des Oxydationsmittels Wasserstoffsuperoxyd sinkt, aber auch gleichzeitig eine Umwandlung in das Reduktionsmittel Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, das, wie bekannt, das Potential einer Sauerstoffelektrode stark herabsetzt. Es findet also ein Umschlag aus dem einen in das andere Extrem statt.

---

[1]) Die Vermutung, dass es mehrere Peroxydstufen des Wasserstoffs, nicht nur Isomere derselben Oxydationstufe giebt, ist in neuerer Zeit besonders wahrscheinlich geworden durch die Arbeit von A. Bach (Arch. sc. phys. nat. **10**, 5—24. 1900). Über die Formeln dieser höheren Peroxyde dürfte wohl noch nichts sicheres bekannt sein.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1897).

Ein Beispiel für diesen Vorgang bildet der in Tabelle 5 und Fig. 2 dargestellte Versuch.

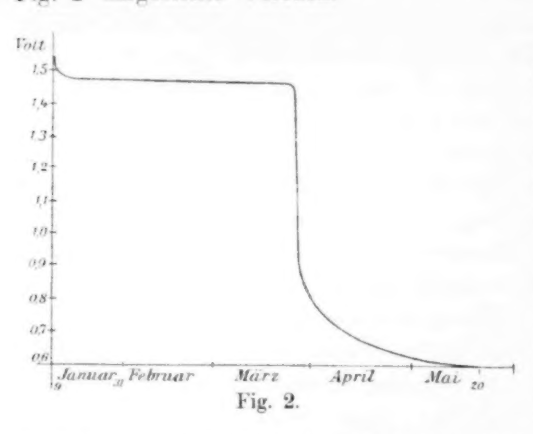


Fig. 2.

Das im Beobachtungsjournal mit F_I bezeichnete Element, mit dem dieser Versuch angestellt worden ist, war in der im ersten Teil dieser Untersuchungen Fig. 11 abgebildeten Form ausgeführt. Die Elektroden bestanden aus allerdünnster Platinfolie von nur 0·0021 mm und hatten jede etwa 100 qcm Oberfläche. Sie waren unplatiniert. Die Aufladung war in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen zur Erreichung des oberen Grenzwertes ausgeführt. Die Füllung bestand in reinster verdünnter Schwefelsäure.

Tabelle 5.

Element F_I.

Aufgeladen vom **28.** November **1900** mittags **1** Uhr
bis 9. Januar **1901** **12** „ **25** Min.

Ladedauer: ca. **42** Tage.
Mittlere Stromstärke: 0·003 Ampère.
Elektrodenfläche: ca. **100** qcm unplatiniert.
Mittlere Stromdichte: ND_{100} = 0·003 Ampère.
Hineingeladene Elektrizitätsmenge: 3·02 Ampère-Stunden.
= 0·113 F.

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit		E. K. Volt	Temperatur
1	9. Januar	6h	9′	1·4965	17·0
2		6	22	3	17·8
3	10.	9	30	856	17·8
4		12	18	60	17·8
5		4	6	42	18·5
6		7	20	05	18·1
7	11.	9	5	02	18·7
8	14.	9	25	761	17·6
9	24.	11	46	741	17·4
10	8. Februar	6	0	681	17·6
11	12. März	4		1·44655	17·1
12	13.	9	30	45137	13·2
13	25.	10	25	3447	20·0
14		10	40	3242	24·3

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit		E. K. Volt	Temperatur
15		11	17	2931	30·8
16		11	55	2765	34·9
17		12	25	2640	38·1
18			50	2577	41·8
19		1	26	2515	45·8
20		3	48	2364	50·1
21		4	16	2136	52·9
22			33	2062	55·0
23			53	1·41926	58·1
24		5	7	943	60·0
25			23	808	62·4
26		6	12	1·40964	69·9
27			31	379	72·1
28			49	1·39698	73·0
29			52	496	73·1
30	26.	8	45	1·18589	57·0
31		9	15	7866	59·9
32		9	28	514	61·4
33			49	300	64·0
34		10	1	059	65·0
35			31	1·16805	68·0
36		11	6	435	71·6
37			42	165	73·2
38		12	19	1·15518	73·7
39			50	1·14725	75·8
40		2	35	1·12102	81·1
41		4	25	1·01870	88·1
42		5	11	0·96983	90·2
43	26. März	5h	31′	0·94410	91·3
44		7	27	1552	88·0
45	27.	8	48	0·88209	75·9
46		9	31	7898	72·0
47		10	07	7601	68·0
48		11	03	7331	61·9
49			27	7236	59·7
50		12	05	7194	56·8
51		6	0	6770	45·6
52	28.	8	35	5462	20·5
53	29.	10	04	2129	19·5
54	30.	9	59	0·78056	19·1
55	20. Mai	10	0	0·59944	17·0

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich, wie aus vorstehender Tabelle und der Kurve hervorgeht, die Herstellung des Gleichgewichts durch Zerfall des Oxydationsmittels Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff an glatten Elektroden ausserordentlich langsam, dagegen erfolgt die Zerlegung erheblich schneller an grossen, gut platinierten Platinflächen. Für den letzteren Fall sind die Tabellen 2—4 deutliche Beispiele, in denen ein erheblich schnellerer Abfall erfolgte; hier betrug aber auch die Elektrodenfläche ca. 450 qcm platinierten Platins.

Es könnte nun den Anschein erwecken, als ob auch bei diesen

Tabelle 6. H_2-O_2-Kette bei 100° in 0·1-norm. H_2SO_4.

Depolarisationsverlauf nach langdauernder Aufladung.

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit			E. K. Volt	Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit			E. K. Volt
1	27. November	2h	54′	45″	1·1877	22	27. November	4h	0′	50″	1·0309
2			56	0	792	23			5	13	239
3		3	2	8	709	24			9	40	181
4			4	53	624	25			14	00	118
5			7	25	540	26			18	55	056
6			10	0	462	27			24	10	0·9994
7			12	20	382	28			29	00	934
8			14	53	304	29			34	00	874
9			17	40	226	30			39	20	815
10			20	25	150	31			44	50	756
11			23	22	075	32			51	10	696
12			26	15	1·1000	33			58	35	642
13			29	20	0927	34		5	6	15	585
14			32	26	855	35			14	20	530
15			35	50	771	36			22	45	474
16			39	09	715	37			43	45	366
17			42	30	643	38			55	05	313
18			45	57	575	39		6	13	40	251
19			49	35	506	40			29	35	208
20			53	08	440	41			47	0	157
21			56	46	374	42		7	4	40	107

Tabelle 7. H_2-O_2-Kette bei 100° in 0·1-norm. H_2SO_4.

Depolarisationsverlauf nach langdauernder Aufladung.

Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit			E. K. Volt	Nr. der Beobachtung	Datum.	Zeit			E. K. Volt
1	28. November	10h	22′	30″	1·1964	29	28. November	11h	27′	39″	0·9934
2			26	20	877	30			32	50	874
3			28	40	792	31			38	31	815
4			30	43	709	32			44	42	756
5			32	12	624	33			51	02	696
6			33	28	540	34			58	25	642
7			34	45	462	35		12	06	30	585
8			36	2	382	36			14	50	530
9			37	25	304	37			23	45	474
10			38	51	226	38			32	20	419
11			40	20	150	39			43	00	366
12			41	55	095	40			54	25	313
13			43	35	1·1000	41		1	6	15	251
14			45	20	1·0927	42			17	50	208
15			47	05	855	43			28	35	157
16			48	57	771	44		2	29	10	0·8957
17			51	03	715	45			46	3	908
18			53	15	643	46		3	4	40	860
19			55	23	575	47			23	51	812
20			57	44	506	48			44	50	767
21		11	00	07	440	49					
22			02	42	374	50		4	07	00	718
23			05	24	309	51			31	30	672
24			08	09	239	52			57	00	627
25			11	40	181	53		5	25	25	581
26			15	11	118	54			53	15	537
27			18	55	056	55		8	15	00	363
28			23	02	0·9994	56		9	00	00	320

Versuchen (Tabelle 2—4) die immer noch grosse Langsamkeit der Einstellung, welche ich in dem vorhergehenden Kapitel der langsamen Diffusion des Sauerstoffs in der Elektrode zuschrieb, ebenfalls noch durch diese Nebenreaktion des Wasserstoffsuperoxydzerfalls bedingt gewesen sei. Um dieser Annahme vorzubeugen, seien zwei ähnliche Versuche erwähnt, welche bei 100° ausgeführt wurden an einem im Dampf-

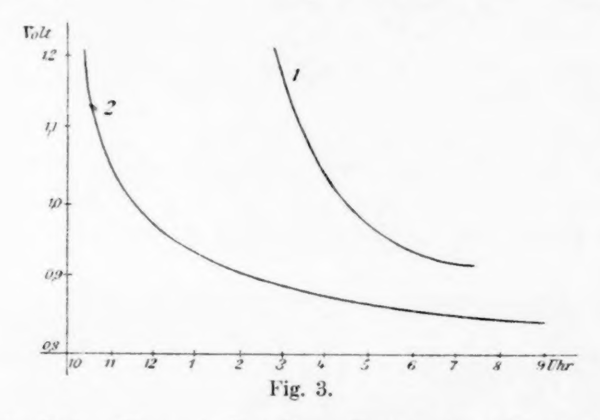


Fig. 3.

mantel befindlichen Element. Bei dieser Temperatur ist, wie aus anderen schon erwähnten Versuchen, z. B. Tabelle 5 und Fig. 2 hervorging, das Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr existenzfähig, und trotzdem vollzieht sich der zeitliche Verlauf der E. K. zwar entsprechend der viel höheren Temperatur sehr beschleunigt, aber im Wesen des Verlaufs in ganz derselben Weise, wie dies Tab. 6 und 7 und namentlich die Kurven von Fig. 3 im Vergleich mit Fig. 1, Kurve 2 und 3, zeigen.

5. Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds auf die Theorie der Groveschen Gaskette.

Es ist leicht zu übersehen, dass die im Teil I der Untersuchung abgeleitete Theorie der Wasserstoff-Sauerstoffketten an und für sich keinerlei Änderung bedarf, da ja doch schliesslich der Sauerstoff das Bestimmende an der Elektrode ist, wofern wir nur Gleichgewichtszustände des Groveschen Gaselements behandeln. Hat sich nämlich einmal an der von Sauerstoff umspülten Elektrode des Elements die notwendige Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds eingestellt, so bleibt diese auch bei der zur Erhaltung von Gleichgewichtszuständen natürlich genügend langsamen Arbeit des Elements unverändert, so dass schliesslich nur Sauerstoff verbraucht wird. Es bleiben dann

also alle Grundlagen der theoretischen Ableitung ungeändert. Entfernt man sich dagegen von dem Gebiete der Gleichgewichtszustände an den einzelnen Elektroden, so wird der theoretischen Berechnung das wesentliche Fundament entzogen, und wir bekommen dann auch ganz verschiedene Fälle, je nach Richtung und Grösse der Entfernung des Systems H_2O, O_2 und H_2O_2 (?) von dem zugehörigen Gleichgewichtszustande. Ist Sauerstoff im Überschuss, d. h. strebt das Gleichgewicht nach weiterer Bildung von Hydroperoxyd, so haben wir den Fall der noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Sauerstoffelektroden. Dahin gehört Wilsmores sogenannter „Normalwert".

Ist andererseits das Oxydationsmittel Hydroperoxyd [H_2O_2 (?)] im Überschuss, muss also zur Erzielung des Gleichgewichts solches erst in Wasser und Sauerstoff zerfallen, so haben wir Wasserstoffsuperoxydelektroden mit höherem Oxydationspotential als dem zeitweiligen Sauerstoffdruck entspricht.

Haber hat neuerdings in seiner äusserst interessanten Zusammenstellung: „Über die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente"[1]) übersichtlich die Verhältnisse an Wasserstoffsuperoxydelektroden behandelt und gerade die verschiedenen Vorgänge an solchen diskutiert. Dem Vorgang an einer Elektrode mit höherem Oxydationspotential als Sauerstoff schreibt er die Formel zu:

$$2F(+) + 2OH' \rightleftarrows H_2O_2\,^{2)}$$

und sagt dann weiter unten, dass Elektroden dieser Art noch nicht entdeckt seien und bisher nur Potentialmessungen an Elektroden mit niedrigerem Oxydationspotential als Sauerstoff vorliegen. Da nun an einer Sauerstoffelektrode selbstthätig Bildung von Hydroperoxyd bis zu einer gewissen Konzentration stattfindet, und zwar bei elektrolytischer Beladung mit Sauerstoff in verstärktem Masse, so wird an einer solchen Elektrode auch der von Haber angegebene direkte elektrolytische Bildungsvorgang möglich sein schon aus dem einfachen Grunde, dass von allen überhaupt möglichen Vorgängen alle auch wenigstens spurenweise thatsächlich stattfinden; und umgekehrt wird auch bei Aufhören des polarisierenden Stromes und Vorhandensein einer über die Gleichgewichtskonzentration hinausgehenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 441 (1901).

[2]) Der Schreibweise des Oxydationsmittels Hydroperoxyd als H_2O_2 liegt wohl bei Haber die stillschweigende Annahme zu Grunde, dass es sich um ein Isomeres des Reduktionsmittels H_2O_2 handle, da sonst wohl die auf Seite 18 dieser Abhandlung erwähnten entgegengesetzten Prozesse nicht stattfinden könnten.

die Elektrode im Sinne des unteren Pfeiles, d. h. im Sinne einer Zerlegung von Superoxyd wirksam sein können. Ein Beispiel für den Vorgang *b* von Haber, der sich nach der Gleichung:

$$2F(-) + 2H^{\cdot} + O_2 \rightleftarrows H_2O_2$$

abspielt, bieten an Platinelektroden (vielleicht?) ausser den schon anderweit bekannten Fällen die Versuche von Richarz und Lonnes[1], in denen bei schwachen kathodischen Konvektionsströmen an unangreifbaren Elektroden Bildung von Wasserstoffsuperoxyd eintritt.

Der Verfasser kann sich des Eindrucks nicht erwehren, dass trotz der scheinbaren Einfachheit der Vorgänge in der Wasserstoff-Sauerstoffkette (es sollte nur Bildung des Lösungsmittels Wasser aus seinen gasförmigen Komponenten stattfinden) die rein chemischen Vorgänge namentlich an Sauerstoffelektroden noch sehr der Aufklärung bedürfen, da schon die Gegenwart von einer Sauerstoffelektrode z. B. genügt, um innerhalb der untersuchten Lösung (z. B. verd. Schwefelsäure) erstens chemische Veränderungen unter Mitwirkung des Lösungsmittels hervorzurufen, wie Bildung von Hydroperoxyd, denen aber zweitens ausserdem noch andere Gleichgewichte unter Zuhilfenahme des jeweils gelösten Stoffes parallel gehen, wie in schwefelsaurer Lösung die sicher an der Sauerstoffelektrode spurenweise verlaufende Reaktion:

$$2H_2SO_4 + O \rightleftarrows H_2O + H_2S_2O_8.$$

Auch die Überschwefelsäure, die in genügend konzentrierten H_2SO_4-Lösungen und der nötigen Stromdichte an der Anode ja in grossen Mengen entsteht, würde der Sauerstoffelektrode ein zu hohes Oxydationspotential erteilen, und es würden hier also ähnliche Verhältnisse wie durch das Hydroperoxyd sich ergeben, zumal in diesem Falle schon Traube[2] einen Zusammenhang zwischen Überschwefelsäure und Hydroperoxyd nachgewiesen hat, welcher vielleicht der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2H_2SO_4$$

entsprechen dürfte[3]. Es würde also z. B. zur vollständigen Kenntnis der Vorgänge an Sauerstoffelektroden in schwefelsaurer Lösung erst eine besondere Untersuchung notwendig sein über die Einwirkung von Sauerstoff unter verschiedenem Druck auf verschieden konzentrierte wässerige H_2SO_4-Lösungen bei Gegenwart von feinverteiltem Platin.

---

[1] Diese Zeitschr. **20**, **145** (1896).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1518 (1889).

[3] Vergl. auch wegen der Möglichkeit verschiedener Überschwefelsäuren T. M. Lowry und J. H. West, Journ. Chem. Soc. 950—961. (1900).

Wenngleich die Grundlagen für die Theorie der Gasketten, solange es sich um Gleichgewichtszustände derselben handelt, durch spezielle Vorgänge in den jeweiligen Elektrolyten auch nicht beeinflusst werden, da bei schliesslichem Verbrauch von Wasserstoff- und Sauerstoffgas die übrigen Komponenten des Systems nur Phasen von unveränderlicher Konzentration darstellen, so zeigt sich doch auch hier, wie so häufig, dass selbst bei prinzipiell möglichst einfacher Fragestellung die mannigfaltigsten Komplikationen sich einfanden, welche die Bedeutung der theoretisch erlangten Resultate erheblich einzuschränken geeignet sind.

Erheblich komplizierter noch als die Vorgänge an Sauerstoffelektroden werden sich sicherlich diejenigen an Chlorelektroden gestalten, wegen der Einwirkung von Chlor auf Wasser, der grossen Anzahl von Chlor-Sauerstoffverbindungen u. s. w.[1]).

Als Hauptlehre, die wir aus den beiden letzten Kapiteln dieser Arbeit ziehen dürfen, können wir jedenfalls die hinstellen, dass speziell für Gaselektroden, wahrscheinlich aber für Edelmetallelektroden überhaupt, glatte Elektroden für die theoretische Verwertung der Resultate ganz unbrauchbar sind, da wir es an solchen selten oder nie mit den erforderlichen Gleichgewichtszuständen zu thun haben.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Für die elektromotorische Kraft der Groveschen Gaskette wird zunächst ein möglichst hoher unterer Grenzwert gesucht. Der erreichte Maximalwert betrug: 1·1242 Volt.

2. Es werden durch lang andauernde Polarisation wirklich übersättigte Gaselektroden hergestellt und mit deren Hilfe ein oberer Grenzwert der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette zu erreichen gesucht. Als sicherste Zahl wird hierfür:

1·1542 Volt

angesehen.

[1]) Die Frage, ob man Chlorelektroden wegen der notwendig gleichzeitigen Anwesenheit von Hypochlorit als Hypochloritelektroden bezeichnen soll, dürfte in eben derselben Weise zu erledigen sein, wie die oben gegebene Unterscheidung von Sauerstoff- und Hydroperoxydelektroden, speziell im Falle des Gleichgewichtszustandes zwischen Chlor- und Hypochlorit würde die Bezeichnungsweise im stromlosen Zustande der Kette lediglich façon de parler sein, während man bei einer unter Verbrauch von Chlor bei konstanter Hypochloritkonzentration arbeitenden Chlorknallgaskette wohl zweifellos von einer Chlorelektrode sprechen müsste. Ist es doch auch einerlei, ob wir eine stromlose Kalomelelektrode als bezüglich der Merkuro- oder der Chlorionen reversibel betrachten. Vergl. Akunoff, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 354 und Müller, ebenda **7**, 750.

3. Es ergiebt sich somit als zur Zeit wahrscheinlichster Wert für diejenige elektromotorische Kraft, welche bei 25·0° der Bildung von Wasser aus Gasen von 760 mm Druck entspricht:

$$E_{25}^{760} = 1·1392 \pm 0·0150 \text{ Volt.}$$

Dem entspricht unter den gleichen Bedingungen eine freie Bildungsenergie des Wassers von:

$$F = 52654 \pm 693 \text{ Kal.}$$

4. Die Gaspolarisationen von Edelmetallelektroden sind in weitaus den meisten Fällen keine durchgreifenden Sättigungen, sondern nur ziemlich oberflächliche Beladungen mit den betreffenden Gasen.

5. An der Sauerstoffelektrode des Groveschen Gaselements haben wir ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Wasser und Sauerstoff.

Diesem Wasserstoffsuperoxyd kommt bei genügender Konzentration ein höheres Oxydationspotential zu als dem Sauerstoff von Atmosphärendruck entgegen dem gewöhnlichen Hydroperoxyd, welches das Oxydationspotential herabsetzt. Die Einstellung dieses Wasserstoffsuperoxydgleichgewichts erfolgt bei Zimmertemperatur sehr langsam, namentsich an glatten Elektroden hält sich das hohe durch anodische Polarisation bei kleinen Stromdichten erreichte Oxydationspotential monatelang.

6. Starke Temperaturerhöhung bedingt einen Umschlag des Potentials auf niedrige Werte weit unter dem des reinen Sauerstoffs, also wahrscheinlich entsprechend einer Umwandlung einer Wasserstoffsuperoxydmodifikation in die andere. (Das Oxydationsmittel verwandelt sich in das Reduktionsmittel.)

7. Durch die Beteiligung des Wasserstoffsuperoxyds an den Vorgängen in der Gaskette wird die Theorie derselben, solange sich dieselbe nur auf Gleichgewichtszustände bezieht, nicht beeinflusst.

Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase.

III. Teil.

Beobachtungen betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode.

Von

Emil Bose und **Hans Kochan.**

(Mit 16 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Die Beobachtungen der vorliegenden Arbeit gehören zwar kaum direkt in das Kapitel der elektromotorischen Wirksamkeit der elementaren Gase, sofern nämlich das wirksame Agens aller Wahrscheinlichkeit nach das Wasserstoffsuperoxyd sein dürfte, sie schliessen sich aber so eng an die früheren Untersuchungen des einen von uns an und sind überhaupt mit dem Studium der Sauerstoffelektroden so verquickt, dass es unangebracht erschien, sie aus dem Rahmen der zusammenhängenden Untersuchungen loszureissen.

Der eine von uns hatte im zweiten Teil dieser Untersuchungen sich damit beschäftigt, einen oberen Grenzwert für die E. K. der Groveschen Gaskette zu finden, und im Anschluss daran sollten ausser den Versuchen mit platinierten Platinelektroden auch solche mit unplatinierten Elektroden und mit anderen Edelmetallelektroden angestellt werden. Zu diesem Zwecke war auch ein Element mit Elektroden aus reinstem Gold hergestellt worden.

Herstellung des Elements und Erscheinungen bei der Ladung.

Das Element hatte etwa die Form des in Teil I, Fig. 11 dargestellten Elements; es bestand aus zwei Elektrodenräumen, welche durch eine enge Stabthermometerkapillare in Verbindung standen. Jeder der

Elektrodenräume enthielt zwei Feingoldelektroden aus reinstem Metall, das früher im Breslauer physikalischen Institut zur Bestimmung des Leitvermögens für reines Gold gedient hatte. Die Elektroden wurden durch Feingolddrähte getragen, und nur an den Einschmelzstellen waren Platindrahtstücke angefügt. Die Dicke der Goldfolien betrug 0·0127 mm, die Elektrodenoberfläche jeder einzelnen Anode oder Kathode 16·8 qcm. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden in der Regel die beiden Elektroden jeder Seite zusammengeschaltet benutzt. An den Elektrodenräumen waren zum Ableiten der Gase während der Ladung enge Thermometerkapillaren angebracht.

Das oben beschriebene Element wurde mit Hilfe der Lichtspannung von 110 Volt bei einer mittleren Stromstärke von 0·018 Ampère aufgeladen vom 27. November $11^h\ 30^m$ bis 13. Dezember $12^h\ 50^m$. Die mittlere Stromdichte betrug $N.D._{100} = 0{\cdot}054$ Amp., die durchgeschickte Elektrizitätsmenge 6·9 Amp.-Stunden $= 0{\cdot}26\,F$.

Schon wärend der Ladung zeigten sich an beiden Elektroden eigentümliche Erscheinungen: Nach zwei Tagen bedeckte sich die Wasserstoffelektrode mit einem braunschwarzen Überzug (zuerst wurde vermutet, dass es sich um einen Überzug von Platinspuren aus der reinen Schwefelsäure handeln könnte). Der Überzug wurde aber bald stärker und schwammiger und zeigte namentlich an den Rändern der Elektrode deutliche Fransen. Besonders erschienen die Zuleitungsdrähte aus Gold erheblich verdickt. Am vierten Tage fielen trotz erschütterungsfreier Aufstellung grössere und kleinere Teilchen des Überzugs ab. Auf dem Glase des Kathodenraumes setzt sich überall ein ganz feiner, durchsichtiger, zunächst bläulicher Niederschlag ab.

Am dritten Tage beginnt eine ähnliche Erscheinung an der Sauerstoffelektrode. Dort hatte sich der Elektrolyt, vielleicht durch spurenweise Lösung von Gold, schwach grünlichgelb gefärbt. Die Elektrode erscheint von einer orangefarbigen, schwach durchscheinenden Haut überzogen. Am neunten Tage beginnen auch hier Teilchen der Haut abzufallen, die sich als orangefarbener Niederschlag unten absetzen.

Herr Prof. Abegg vermutete an der Kathode Zerstäubung infolge der hohen Spannung, doch erscheint uns im allgemeinen eine solche, schon der geringen Stromdichte wegen, ziemlich ausgeschlossen.

Herr Dr. Bredig äusserte gesprächsweise dem einen von uns gegenüber, dass die Zerstäubung von Metallkathoden unter dem Einfluss hoher Stromdichten ganz den Anschein habe, als ob bei dem Vorgange sich explosive Wasserstoffverbindungen des betreffenden Metalls bildeten, deren spontane Zerlegung die feine Zerstäubung verursache. Den dünnen

Überzug der Wände des Kathodenraumes könnte man sich vielleicht durch eine beginnende derartige Zerstäubung und Absetzen des kolloidalen Metalls an den Wänden erklären, wenn die Stromdichte nicht so gering wäre.

Am 11. Dezember zeigte sich, dass der Zerfall der Kathode keine weiteren auffallenden Fortschritte machte. Dieselbe hat, abgesehen von der braunen statt schwarzen Farbe, das Aussehen einer gut platinierten Platinelektrode. Bei späterer Besichtigung zeigte sich, dass der schwammige Überzug ganz das Aussehen von fein verteiltem Gold besitzt, das mit Ferrosalzen aus Goldlösungen gefällt ist. Bei heller Beleuchtung sieht man den blanken Goldgrund der Elektrode schwach durchscheinen. Es hat also den Anschein, als ob die Elektrode gewissermassen oberflächlich formiert sei.

Der Zerfall der Anode machte während der Ladedauer beständige Fortschritte. Es lösen sich direkt Fetzen des Überzuges los, die an der Elektrode herumhängen.

Der Vorgang an der Anode scheint uns schon früher beobachtet worden zu sein, denn in einer Arbeit von Streintz[1]) findet sich die Bemerkung, dass Goldanoden sich mit einem purpurroten Pulver bedecken.

Thatsächlich nimmt auch der zunächst kolloidal erscheinende Überzug eine mehr und mehr pulverförmige Beschaffenheit an.

Nachdem am 13. Dezember mittags $12^h\,50^m$ die Ladung unterbrochen war, wurden alsbald die gasabführenden Kapillaren bei $\vartheta = 17^0$ und $b = 758$ mm abgeschmolzen, und um $1^h\,20^m$ wurde die erste Messung des Elements vorgenommen.

Messungen.

Die Messungen des Elements wurden mit Hilfe von zwei grossen Normalelementen von geringem Widerstand[2]) ausgeführt, von denen stets das eine als kompensierendes Element in einem Widerstandskasten von 12000 Ω diente, während das andere dem zu messenden Element gegengeschaltet wurde. Es wurde also entweder die Differenz:

Goldelement—Westonelement mit einem Clarkelement,
oder: Goldelement—Clarkelement mit einem Westonelement
kompensiert.

Die Normalelemente befanden sich behufs genauer Temperaturmessung in dem inneren Hohlraum eines grossen cylindrischen Wassermantels, und ihre Temperatur wurde an einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer abgelesen.

---

[1]) Wied. Ann. **33**, 467 (1888). [2]) Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 457 (1900).

Im Laufe der Untersuchung wird zumeist die E. K. bis auf 0·00001 Volt angegeben. Es möge hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese letzte Stelle im Gesamtwert der E. K. ja nur den Wert der Rechengrösse besitzt, dass aber die gerade zumeist untersuchten Veränderungen der E. K., also kleine Differenzen bis zu dieser Genauigkeit zu gehen erforderten.

Das Element wurde nun fortlaufend gemessen und zeigte dabei zunächst ein sehr schnelles, dann immer langsamer werdendes Abfallen der E. K., ähnlich wie dies bei den Platinelementen der Fall gewesen war, die in Teil II zur Erreichung des oberen Grenzwertes der Gaskette untersucht wurden. Im Laufe der nächsten Tage aber wurden wir auf eine merkwürdige Erscheinung aufmerksam, indem der Verlauf der E. K. eine deutlich ausgesprochene, tägliche Periode aufwies. Dies zeigt sich aus den Beobachtungen von Tabelle 1, die auch auf Fig. 1 wiedergegeben sind.

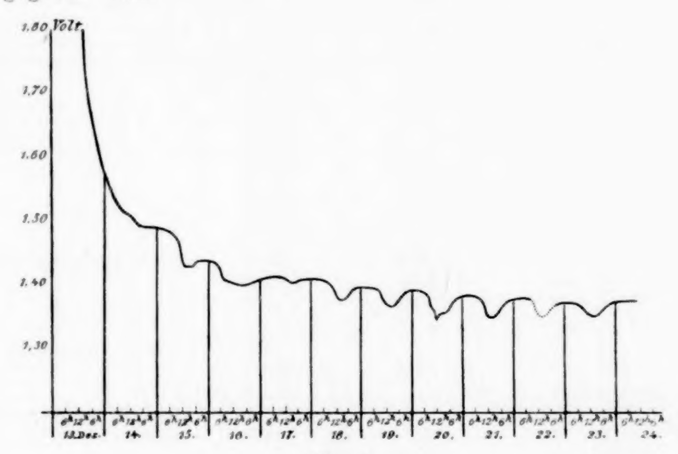


Fig. 1.

Tabelle 1.

Zeit			Temperatur	E. K.	Bemerkungen
13. XII.	1h	20'	12	1·8029	
		25		1·7929	
	2	57		1·7499	
	3	11		1·7439	
		20		1·7398	
		36	13·8	1·7310	
	4	11	15·8	1·7135	
		32		1·7051	
		57		1·6903	
	6	4	16·3	1·6675	
14.	9	16	18	1·5247	

Zeit			Temperatur	E. K.	Bemerkungen
14. XII.	10h	16′		1·5181	
	11	28		1·5111	
	12	8		1·5074	
	1	0	18	1·5042	
	3	31		1·4919	
	5	16		1·4906	
	6	11	18	1·4905	
15.	8	20	18·2	1·4749	
	10			1·4652	
	1	20	17·9	1·4272	
	4	12	17·8	1·4271	
	5	54	17·8	1·4328	
	6	21	17·8	1·4338	
16.	10	16	18·0	1·4298	
	1	3	17·9	1·4016	
17.	9	25	17·9	1·4136	
	12	40	17·9	1·4027	
	3	9	17·8	1·4015	
	5	24	17·8	1·4047	
	7	15	17·8	1·4052	
18.	8	30	17·8	1·4048	
	1	5	17·7	1·3778	
	3	33	17·8	1·3747	
	4	40	17·8	1·3799	
	6	5	17·8	1·3838	
19.	9	11	17·3	1·3893	
	10	8	17·3	1·3781	
	10	55	17·2	1·3711	
	2	50	17·0	1·3647	
	5	23	17·0	1·3734	
20.	8	44	18·0	1·3813	
	10	20	18·0	1·3656	Glühlampe angezündet
	10	44	18·0	1·3590	
	11	9	18·0	1·3536	
	11	38		1·3495	
	11	45		1·3490	mässig verdunkelt
	11	48	18·0	1·3501	
	11	51		1·3514	
	11	54 30″		1·3526	11h 55′ wieder hell gemacht.
	12	4		1·3496	
	12	17	18·0	1·3478	
	3	54	18·0	1·3575	
	8	30 abds.	18·0	1·3710	
21.	8	12	17·8	1·3802	
	12	34	17·6	1·3461	
	6	30	17·6	1·3636	
22.	8	50	17·9	1·3764	
	8	20 abds.	17·8	1·3685	
23.	8	46	17·8	1·3656	5 Min. Glühlampe gezündet
	8	51		1·3625	
	12	30	17·7	1·3521	
	7	10	17·8	1·3640	
24.	8	36	17·3	1·3725	
25.	9	30	16·6	1·3759	verdunkelt
26.	1	25	16·9	1·3781	
27.	9	15	17·4	1·3753	
28.	8	52	17·5	1·3664	

Es zeigte sich, dass die E. K. morgens früh stets einen hohen Wert hatte, im Laufe des Vormittags abfiel, um in den Nachmittagsstunden wieder zu steigen. Der Zusammenhang mit der Tageshelligkeit erschien alsbald sicher, da den hellen Tagesstunden niedrige, den dunkleren höhere Werte entsprachen, und derselbe Verlauf sich täglich gleichartig wiederholte. In der That ergab sich auch auf Zünden einer Glühlampe dicht vor dem Element ein deutliches Zurückweichen der E. K. (Tab. 1. Beobachtungen vom 20. Dez. morgens.)

Sicher gestellt wurde die Vermutung, sobald das Element am 25. Januar ganz verdunkelt wurde. In der folgenden Zeit ergaben sich nur wesentlich hohe Werte, und die periodischen Schwankungen hörten sofort auf.

Um den Ort der Lichtempfindlichkeit festzustellen, wurden nunmehr Anode und Kathode getrennt beleuchtet; zwischen beide war ein Stück Schwarzblech gestellt. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die ziemlich dicht vor das ca. 6 Liter enthaltende Glasgefäss gestellt wurde, in welchem sich das Element befand.

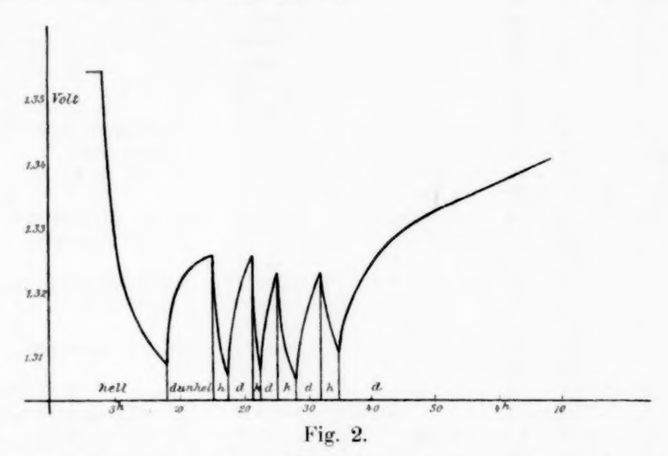


Fig. 2.

Die Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dass sich die Lichtempfindlichkeit ausschliesslich an der Goldanode, also der Sauerstoffelektrode des Elements, befand.

Die Beobachtungen mit Bogenlichtbeleuchtung sind in Tabelle 2 wiedergegeben und zeigen deutlich die grosse Lichtempfindlichkeit der Elektrode.

Die letzten Beobachtungen der Tabelle 2 zeigen die Wirksamkeit des weissen Lichtes einer Magnesiumbandlampe, das allerdings erheblich schwächer ist als das der Bogenlampe.

Tabelle 2.

Zeit				Temperatur	E. K.	Bemerkungen
10. I.	10h	27'		13·0	1·34848	10h 27' 30'' Bogenlampe
		32	30''		1·34546	(6 Amp.) vor der Kathode
		34	50		1·34315	entzündet
		39	15		1·34059	
		42	30		1·33806	42' 35'' Bogenlampe gelöscht
	11	0	0		1·32940	
		11	0		1·32912	
		42			1·32903	
	12	10			1·32920	
		22			1·32912	22' 35'' Bogenlampe gezünd.
		26	25		1·32754	
		28	50		1·32573	
		30	50		1·32481	
		37	30		1·32281	
		44	40	20·5	1·32251	45' 25'' Bogenlampe gelöscht
		52	40		1·32517	
	1	3	15		1·32941	
	2	56	30		1·35490	2h 58' Anode mit Bogen-
	3	0	25		1·32670	lampe beleuchtet
		1	30		1·32035	
		2	15		1·31762	
		3	45		1·31511	
		5	15		1·31226	
		7	20		1·30959	8' 0'' Bogenlampe gelöscht
		9	0		1·32035	
		11	45		1·32487	
		13	20		1·32578	
		14	50		1·32670	15' Bogenlampe vor Anode
		16	0		1·31092	gezündet
		17	0		1·30811	17' 30'' gelöscht
Siehe Fig. 2		19	25		1·32058	[gezündet
		21	0		1·32332	21' 8'' Bogenlampe v. Anode
		22	0		1·30871	22' 30'' gelöscht
		23	0		1·31762	
		24	30		1·32211	25' Bogenlampe vor Anode
		25	40		1·31368	gezündet
		27	3		1·30871	
		28	20		1·30714	28' 25'' gelöscht
		29	52		1·31960	
		31	5		1·32211	[gezündet
		32	5		1·32340	32' 15'' Bogenlampe v. Anode
		34	23	25	1·31368	38' 25'' gelöscht
		48	35		1·33217	
		55	5		1·33586	[eingefüllt
	4	8	35		1·34198	4h 10' frisches Wasserbad
	5	4		11·2	1·33250	5h 6' 30'' Bogenlampe vor
		9			1·33040	der Kathode gezündet
		10	15		1·32890	
		11	30		1·32740	
		12	8		1·32650	12' 12'' gelöscht
		13			1·32650	
	6	55			1·32885	
	7	15		14·5	1·33121	
11. I.	9	15		20·4	1·36730	[gezündet
		32			1·36730	33' 0'' Bogenl. vor Kathode
		34			1·36680	34' 15'' gelöscht

Zeit				Temperatur	E. K.	Bemerkungen
11. I.	9h	35′	45″		1·36641	
(Siehe Fig. 3. — bis 3h 35′)		38	40		1·36550	
		40	32		1·35077	40′ 0″ Bogenlampe vor Anode gezündet
		40	45		1·34597	
		41	0		1·34118	
		41	15		1·33648	
		41	38		1·33178	
		44	20		1·31258	44′ 23″ gelöscht
		46			1·33021	
		48	25		1·33486	
		55	5		1·34003	56′ 0″ Bogenlampe gez.
		56	15		1·32560	
		57			1·31652	
		57	32		1·31340	
		59	20		1·30939	
	10	0	0		1·30850	0′ 5″ gelöscht
		1	45		1·32660	
		34			1·34068	34′ 30″ Bogenlampe gez.
		35	25	16·0	1·31526	
		40			1·30481	
		48	20		1·29890	
		53	0		1·29375	
		56	25		1·29031	11h 0′ 0″ gelöscht
	11	1	30		1·30323	
		22	30		1·31563	
	12	4		16·6	1·32690	
	1			17·2	1·33681	
	3	35		18·5	1·34960	
12. I.	8	4		17·6	1·36982	
14.	9	20		18·8	1·38615	
15.	10	30		18·4	1·38802	
24.	9	58		18·4	1·39022	10h 2′ 30″ *Mg*-Bandlampe vor Anode gez. (25·5 cm *Mg*-Band pro Minute)
	10	3			1·38917	
		4	0		1·38707	
			45		1·38402	4′ 45′ gelöscht
		6	25		1·38504	
		8	45		1·38554	
		15			1·38605	

Fig. 3.

Die interessantesten Teile von Tabelle 2 (Wirkung des Lichtbogens auf die Anode) sind in Fig. 2 und 3 veranschaulicht.

Es handelte sich nun darum, die Wirkung verschiedenartiger Lichtquellen auf die lichtempfindliche Elektrode zu untersuchen. Speziell wäre die Untersuchung in den verschiedenen Gebieten des Spektrums wünschenswert gewesen, doch bot diese bei dem vorliegenden Element wegen der grossen Elektrodenoberfläche Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, ein breit ausgezogenes Spektrum von grosser Lichtstärke zu erhalten. Es sind daher nur wenig Versuche mit spektral zerlegtem Licht gemacht worden. Eingehende Untersuchungen über den Einfluss der Wellenlänge sind in Vorbereitung und werden von einem von uns (K.) alsbald in Angriff genommen werden.

Um den Einfluss des Tageslichtes völlig auszuschliessen, wurde das Element samt dem grossen Glasgefäss ganz in dickes, spiegelndes Zinnblech eingeschlossen, in welchem nur, in möglichster Nähe der Anode, ein verschliessbares Fenster den Eintritt des zu untersuchenden Lichtes gestattete. Der Innenraum des Wasserbehälters war durch ein grosses Zinnblech noch in zwei Teile geteilt, von denen der eine die Anode, der andere die Kathode des Elements enthielt. Das Licht wirkte daher nur auf die Anode. Ausserdem wurde das so eingepackte Element in ein Dunkelzimmer gebracht und damit vollständig vor Tageslicht geschützt.

Die nunmehr folgenden Beobachtungen werden vorteilhaft nicht mehr chronologisch, sondern nach den Lichtarten geordnet, angeführt.

Alle sehr hellen Lichtquellen, deren Licht dem Auge einigermassen weiss erscheint, treiben die E. K. erheblich hinunter. Ganz besonders wirksam in dieser Hinsicht erwies sich der Aronssche Quecksilberlichtbogen, wenn er dem Fenster möglichst nahe stand. Die Änderungen der E. K. betragen hier bis zu 0·07 Volt. Die Gründe für die besonders starke Wirksamkeit dieser Lampe werden weiter unten auseinandergesetzt.

Tabelle 3 und Figur 4 zeigen deutlich die Wirksamkeit der Quecksilberbogenlampe. Um den Gang der E. K. deutlicher zu machen, ist dieser wie den folgenden Tabellen häufig die zeitliche Änderung der E. K. $\frac{\Delta e}{\Delta t}$ beigegeben, die Zahlen der Spalte bedeuten $10^{-8} \frac{\text{Volt}}{\text{Sekunde}}$.

Nicht so stark wie die Quecksilberbogenlampe, aber doch im Vergleich zum Kohlenbogen erheblich stärker als der photometrischen Lichtstärke entsprechend, wirkt der Auerbrenner, wie deutlich aus Tabelle 4 und Figur 5 hervorgeht. Es ist deutlich zu sehen, dass, als die Wirkung des Auerbrenners sehr schwach zu werden beginnt, die Quecksilberbogenlampe, deren Licht im Vergleich zu dem des Auerbrenners blau erscheint, noch einen neuen rapiden Abfall der E. K. hervorruft.

Tabelle 3.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
20. III.	9h	30′	50″	17·4	1·39134		
	10	15			1·38649		16′ 10″ *Hg*-Bogen gez.
		18	50		1·36201	[— 10774]	
		20	30		1·35160	— 10490	
		21			1·34844	— 10533	
		22			1·34310	— 8900	
		24	20		1·33774	— 3829	
		29	10		1·33233	— 3864	
		32	50		1·33012	— 762	
		38	30		1·32573	— 2000	
		49	10		1·32353	— 941	
		57	50		1·32242	— 174	
	11	4	10		1·32127	— 221	gel.
	12	6	20	17	1·34935		
		16			1·35093	+ 273	
		21			1·35145	+ 178	21′ 35″ *Hg*-Bogen gez.
		23	50		1·34298		
		25	35		1·33762	— 5105	
		28			1·33221	— 3731	
		32	20		1·32565	— 2523	
		37			1·32123	— 1578	
		43	50		1·31509	— 1498	44′ gel.
		48	10		1·31341		45′ gez.
		56	30		1·31228	— 426	
	1	1	10		1·31206		1′ 50″ gel.
	4	20	15	19·1	1·35154		
		48			1·35259	+ 66	48′ 40″ gez.
		51	20		1·32683		
		58	50		1·31574	— 2464	
	5	7			1·31349	— 459	

Fig. 4.

Tabelle 4.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
21. III.	9h	38′		17·6	1·37780		
	10	10	30″		1·37729		11′ Auerbrenner gez.
		13	5		1·36214		
		14	0		1·35904	— 5636	
		17	45		1·35367	— 2431	
		29	30		1·34856	— 923	
		33	30		1·34782	— 308	33′ 40″ für Auerbrenner *Hg*-Bogen gesetzt
		35	15		1·34009		
		36			1·33793	— 3911	
		39	40		1·33143	— 2955	
		44	40		1·32704	— 1463	
		57			1·32152	— 746	Dieser Anstieg wohl eine Folge zeitweisen schlechten Funktionierens der *Hg*-Lampe. 39′ 15″ gel.
	11	10	30		1·31762	— 481	
		23		18·9	1·31932	+ 227	
		38	40		1·31932	+ 0	
		50	30		1·33036	+ 1555	

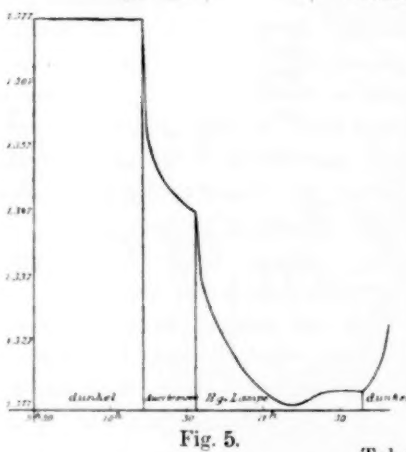


Fig. 5.

Da der *Hg*-Bogen nur wenige und zudem schwache rote Linien enthält, eine verdünnte $KMnO_4$-Lösung aber fast nur rotes und violettes Licht durchlässt, so kann man mit Hilfe einer *Hg*-Bogenlampe und vorgesetzter $KMnO_4$-Lösung in planparallelem Glastrog ein ziemlich intensives und sehr reines Violett erhalten. Es zeigte sich, dass solches Licht die E. K. erheblich herunterbrachte, wie Tabelle 5 und Fig. 6 zeigen.

Tabelle 5.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
25. III.	9h	14′		17·0	1·39525		32′ 30″ *Hg*-Bogen mit vorgesetzter $KMnO_4$-Lösung gez.
		35			1·39418		
		39	10″		1·39321	— 388	
		45	40		1·39077	— 626	
		51	20		1·38930	— 315	51″ 40′ gel.
		58	30		1·39028		
	10	25			1·39204	+ 109	25′ 50″ wie oben gez.
		33	50		1·39077		
		49	40	18·1	1·38734	— 361	
	11	7	20		1·38586	— 140	7′ 30″ gel.
		35	10		1·36422[1])		
		44	50		1·36710	+ 497	
		49	40		1·36932	+ 766	
	12	1			1·37085	+ 225	
		8			1·37186	+ 240	

[1]) Störung (durch Erschütterung?)

Brachte man vor das Licht des *Hg*-Bogens eine gelbe Scheibe, so wurden die violetten Linien des *Hg*-Bogens fast vollständig ausgeschaltet, ohne dass Orange und Grün stark geschwächt worden wären. Bei dieser Beleuchtung wies der Verlauf der E. K. keine merkliche Verschiedenheit von dem Erholungsverlauf im Dunkeln auf, wie er aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Im mittleren Teile des Spektrums scheint also keine erhebliche Wirksamkeit des Lichtes vorzuliegen. Die Wirkung des *Hg*-Bogens mit vorgesetzter gelber Scheibe geben Tabelle 6 und Fig. 7 wieder.

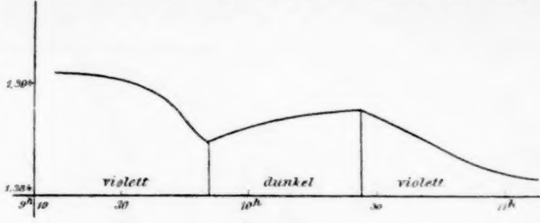


Fig. 6.

Tabelle 6.

Zeit				Temperatur	E. K.	$18^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
20. III.	10h	15'		17·4	1·38649		10h 16' 10" *Hg*-Bogen gezündet
		49	10"		1·32353		
		57	50		1·32242		
	11	4	10		1·32127		
		10	10		1·32071		11' gelbe Scheibe vorgesetzt
		11	50		1·32459		
		12	55		1·32679	3385	
		14	40		1·32898	2086	
		16	30		1·33116	1982	
		18			1·33334	2422	
		20			1·33549	1792	20' 20" gel.
		24	30		1·33765		
		29	30		1·33980	717	
		36	20		1·34194	614	36' 20" *Hg*-Bogen mit gelber Scheibe gez.
		42	0	17	1·34407	621	
		51	50		1·34617	356	
		57	40		1·34670	151	57' 40" gel.
		59	20		1·34723	530	
	12	6	20		1·34935	505	
		16			1·35093	272	
		21			1·35145	173	
	4	51	20	19·1	1·32683		48' 40" *Hg*-Bogen gez.
		58	50		1·31574		
	5	7			1·31349		7' 40" gelbe Scheibe vorgesetzt
		9	30		1·32131		
		11	30		1·32683	4600	
		17	25		1·33230	1541	18' 20" gel.
		24	40		1·33769		
		34	50		1·34305	878	35' *Hg*-Bogen mit gelber Scheibe gez.
		41			1·34394		
		49	40	19·3	1·34394	0	50' gel.
		55	30		1·34427		
		59	50		1·34518	350	

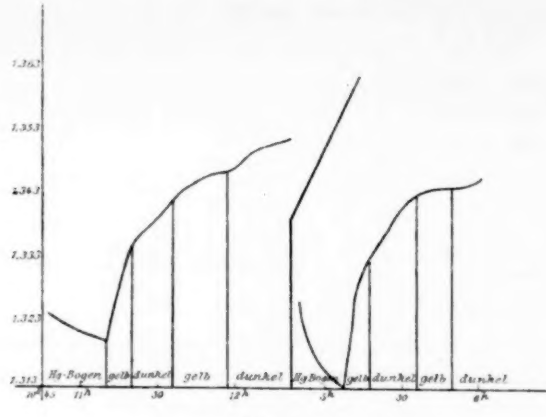


Fig. 7.

Zufällig verfügten wir über eine grüne Glasscheibe, die ein ziemlich reines Spektralgrün durchliess. Sowohl mit Hilfe des Kohlenlichtbogens als auch der Magnesiumbandlampe liess sich so eine intensive grüne Beleuchtung erzielen. Die Wirkung des grünen Lichtes war, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls ausserordentlich klein (siehe die Tabelle 7).

Tabelle 7.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
24. I. 10h 15′ 0″	18·6	1·38605		15′ 0″ *Mg*-Bandlampe mit grüner Scheibe gez.
17 0		1·38605	0	
22 45		1·38605	0	22′ 45″ gelöscht
26 40		1·38605	0	
11. III. 4 56 0	13·5	1·34112		
58 20		1·34026	— 614	
5 0 40		1·33919	— 764	5h 1′ 0″ Bogenlampe mit grüner Scheibe gez.
6 50		1·33843		
7 35		1·33811	— 711	
9 10		1·33761	— 526	
10 42		1·33691	— 760	
15 40		1·33539	— 510	16′ 0″ gelöscht
19 40		1·33484		
25 20		1·33399	— 250	

Um die Wirkung des gelben Lichtes zu untersuchen, arbeiteten wir mit einer möglichst intensiven *Na*-Flamme, die mit Hilfe eines grossen Bunsenbrenners mit durchlochter Asbestplatte als Träger des *Na*-Salzes erzeugt wurde. Es zeigte sich aber auch das *Na*-Licht ohne jeden Einfluss, wie deutlich Tabelle und Fig. 8 ergeben.

Tabelle 8.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
13. III. 9h 33	17·7	1·37640		
50		1·37944		52′ *Na*-Flamme gez.
52		1·37853		
58 30		1·37703	— 385	
10 2 0		1·37602	— 481	
55		1·37541	—1109	
5 40		1·37440	— 612	6′ 30″ gel.
14 0		1·37237		
17 15		1·37136	— 518	
20 30		1·37034	— 518	21′ gez.
24 20		1·36929		
28 0		1·36824	— 477	
31 50		1·36722	— 443	
42 20		1·36476	— 390	
51 40		1·26250	— 269	
11 5 40	19·1	1·36051		6′ 30″ gel.
22 22		1·35718		
40 20		1·35447	— 251	
14. III. 9 40 10	16·9	1·35457		
48 10		1·35499	+ 875	49′ 0″ *Na*-Flamme gez.
51 20		1·35467		
56 0		1·35405	— 221	
58 40		1·35362	— 269	
59 10		1·35352	— 333	10h 10′ 0″ gel. [Isolationsfehler]
10 7 25		1·35279		
11 0		1·35247	— 149	
23 10		1·35056	— 262	
34 0	17·5	1·34887	— 260	
37 40		1·34865	— 138	Isolationsfehler beseitigt
49 45		1·35088	+ 308	
57 35		1·35194	+ 226	59′ 0″ gez.
11 2 30		1·35247		
7 50		1·35300	166	
14 20		1·35362	159	15′ 0″ gel.
16 15		1·35383		
18 40		1·35405	151	
25		1·35457	137	
28 15		1·35488	159	
33 37		1·35530	130	34′ 30″ gez.
38 35		1·35562		
50 0		1·35634	105	51′ 0″ gel.
52 20		1·35645		
56 0		1·35665	99	
58 25		1·35675	69	
12 0 35		1·35685	77	
3 0		1·35696	69	

Dass hierbei etwa die Wirkung des gelben Lichtes durch eine entgegengesetzte Wirkung der Strahlung des Bunsenbrenners aufgehoben worden sei, wird dadurch widerlegt, dass auch die Bunsenflamme allein keinen merklichen Einfluss auf das Element ausübt, wie aus den Ver-

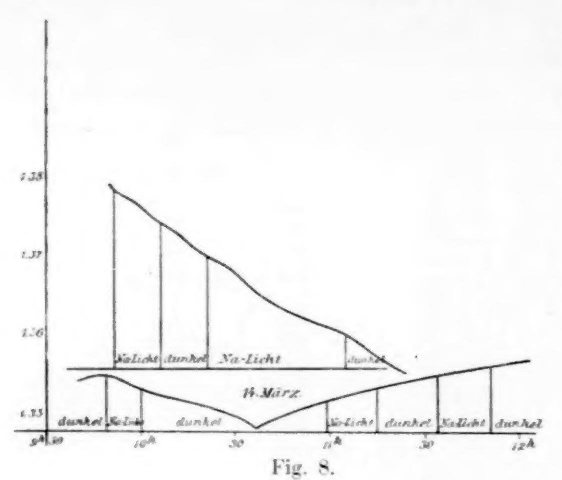


Fig. 8.

suchen der Tabelle und Fig 9 hervorgeht, bei denen dieselbe entleuchtete Bunsenflamme wie bei den Versuchen mit Natriumlicht in unveränderter Stellung gebraucht wurde.

Tabelle 9.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
18. III.	10^h	55′	40″	16·5	1·34122	1336	vorher durch Bogenlicht
	11	1	40		1·34603	716	heruntergebracht
		8	50		1·34920		11^h 10′ Bunsenflamme gez.
		11			1·34973	757	
		13	20		1·35079	700	
		16	50		1·35184	447	
		20	45		1·35289	412	
		25	0		1·35394		25′ 20″ gelöscht
		29	50		1·35499	271	
		36	0		1·35603	257	
		42	30		1·35707	330	
		47	45		1·35811	300	
		53	20	17·0	1·35915		54′ 0″ Bunsenflamme gez.
	12	0	40		1·36019	175	
		10	30		1·36122	215	
		18	30		1·36226		20′ 0″ gelöscht
		30	20	18·0	1·36329	135	
		41	50		1·36432		

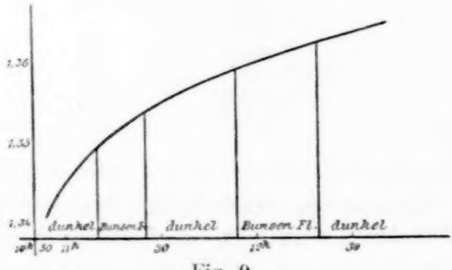


Fig. 9.

Es zeigt sich also, dass beim Übergange von kürzeren zu längeren Lichtwellen die Erniedrigung der E. K. durch Belichtung ausserordentlich abnimmt, bezw. ganz verschwindet. Besonders deutlich wird dies noch dadurch, dass gegen das rote Ende des Spektrums hin eine der früheren entgegengesetzte Wirkung auftritt. Es wirkt nämlich Beleuchtung mit rotem Licht auf die E. K. stärker erhöhend als völlige Dunkelheit. Rotes Licht erhöht also das Oxydationspotential der Elektrode und bewirkt bei vorheriger Erniedrigung desselben durch starke Belichtung einen beschleunigten Erholungsvorgang. Tab. und Fig. 10 veranschaulichen die Wirkung, welche von dem durch eine rote Scheibe hindurchgegangenen Bogenlicht ausgeübt wurde. Die rote Scheibe war spektroskopisch untersucht und liess nur vom äussersten Gelb an das rote Ende des Spektrums durch.

Man erkennt gut den treppenförmigen Anstieg der E. K. bei abwechselnder roter Belichtung und Dunkelheit.

Tabelle 10.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
24. I. 10h 22′ 45″	18·6	1·38605		
26 40		1·38605	0	26′ 40″ Bogenl. mit vorgesetzter roter Scheibe gez.
30		1·38665	300	
32 30		1·38728	402	32′ 30″ gelöscht
35 45		1·38755	138	
37 45		1·38759	33	37′ 45″ wie oben gezündet
41 50		1·38808	200	
43 0		1·38864	431	43′ gelöscht
47 35		1·38894	109	48′ 45″ wie oben gezündet
51 30		1·38927		
53 40		1·38969	323	
54 30		1·38989	400	
55 30		1·39009	333	
58 40		1·39064	289	
11 0 25		1·39105	390	
1 10		1·39126	467	1′ 10″ gelöscht
27 20		1·39242	74	
12 18 30	18·7	1·39313	23	Tageslicht gänzlich abgeschlossen
3 30	18·8	1·39461	10	
4 21	18·8	1·39492	10	
38	18·8	1·39497	5	
5 48	18·8	1·39517	6	

Weitere Beobachtungen mit Bogenlicht, das die rote Scheibe passiert hat, giebt Tabelle 11.

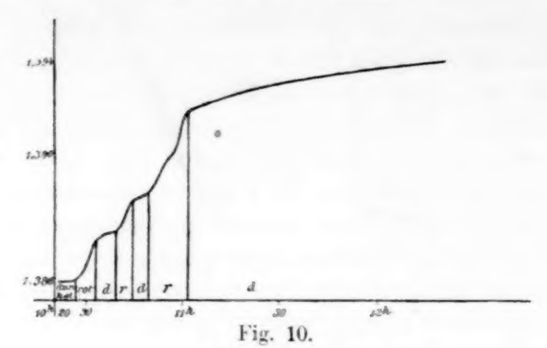


Fig. 10.

Tabelle 11.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
11. III.	4h	36′	20″	13·3	1·33484		40′ 30″ Bogenlampe mit roter Scheibe davor gezündet
		39	22		1·33432	— 286	
		42	18		1·33540		
			55		1·33594	+ 1459	
		44	10		1·33702	+ 1440	
		46			1·33811	+ 1000	
		48	50		1·33919	+ 635	
		50	58		1·34026	+ 836	
		56	0		1·34112	+ 285	56′ 0″ gelöscht
		58	20		1·34026	— 614	
	5	0	40		1·33919	— 764	
14. III.	3	25		18·4	1·36723		32′ 0″ Bogenlampe gezündet
		33	15		1·35383		
		34	21		1·34824		
		37	30		1·33968		
		40	40		1·33698		42′ 0″ rote Scheibe davor
		46	5		1·34696		
		48	10		1·34824	+ 1024	
		50	45		1·35088	+ 1058	
		53	25		1·35352	+ 1650	
		55	30		1·35562	+ 1680	
		58	25		1·35823	+ 1491	
	4	1	15		1·36083	+ 1529	
		2	57		1·36290	+ 2029	
		5	40		1·36393	+ 623	
		7	5		1·36496	+ 1212	
		8	55		1·36599	+ 936	
		10	35		1·36702	+ 1030	
		12	5		1·36804	+ 1020	
		14	10		1·36906	+ 816	
		15	40		1·37008	+ 1133	
		17	55		1·37110	+ 756	
		20	0		1·37212	+ 816	
		22	35		1·37313	+ 652	23′ 0″ gelöscht
		24	0		1·37364		
		28	30		1·37344	— 74	
		31	20		1·37333	— 65	
		33	30		1·37323	— 77	
		37			1·37306	— 81	

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
15. III.	9h	51′	0″	16·8	1·38470		51′ 30″ Bogenlampe gezündet
		53	35		1·34882		
		54	30		1·34168		
		55	5		1·33845		
		57	35		1·33629		58′ 0″ rote Scheibe vorgesetzt
		58	50		1·34382	+ (10040)	
		59	38		1·34702	+ 6667	
	10	0	17		1·34914	+ 5436	1′ 0″ gelöscht
		1	30		1·35126	+	
		3	50		1·35279	+ 1093	
		4	55		1·35330	+ 785	
		6	0		1·35383	+ 815	6′ 0′ Bogenl. mit roter Scheibe gezündet
		7	45		1·35540	+ 1495	
		9	15		1·35748	+ 2311	
		11	30		1·35950	+ 1496[1]	
		12	46		1·36061	+ 1461	
		13	35		1·36164	+ 3327	14′ 0″ gelöscht
		16	10		1·36216		
		19	40		1·36268	+ 248	20′ 30″ Bogenl. mit roter Scheibe gezündet
		21	55		1·36371		
		22	42		1·36474	+ 2191	
Siehe Fig. 11.		23	30		1·36577	+ 2146	
		25	10		1·36680	+ 1030	
		26	30		1·36782	+ 1275	
		29	40		1·36992	+ 1105	30′ 10″ gelöscht
		46	40	17·0	1·37073	+ (79)	48′ 30″ Bogenl. mit roter Scheibe gezündet
		51	0		1·37145		
		53	55		1·37297	+ 869	
		58	7		1·37499	+ 801	
		59	50		1·37600	+ 981	11h 0′ 0″ gelöscht
	11	1	0		1·37630		
		22			1·37590	− 32	23′ 0″ Bogenl. mit roter Scheibe gezündet
		29	20		1·37701		
		31	50		1·37801	+ 667	
		44	0		1·38002	+ 275	
		49	0		1·38102	+ 333	
	12	2	0		1·38201	+ 127	
		3	50		1·38301	+ 435	
		10	0	17·9	1·38400	+ 267	13′ gelöscht
		15	0		1·38400	+	
		26	0		1·38370	− 45	
		38	0		1·38331	− 54	
	3	30	30	18·1	1·38377		
		36	50		1·38367		38′ Bogenl. mit vorgesetzter roter Scheibe gezündet
		41	40		1·38397		
		43	40		1·38447	+ 417	
		45	0		1·38496	+ 613	
		48	15		1·38595	+ 508	
		55			1·38694	+ 347	
	4	0	20	18·4	1·38793	+ 309	
		6	15		1·38891	+ 276	
		11	25		1·38989	+ 316	
		18	40		1·39087	+ 225	
		26	25		1·39133	+ 99	

[1]) Bogenlampe versehentlich $1^1/_2$ Minute verlöscht.

Zeit	Temperatur	E. K	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
15. III. 4h 35′ 20″	18·8	1·39182	+ 92	Plötzl. Änderung d. E. K.
40 15		1·39182	+ 0	Vielleicht erschüttert?
47 10		1·39133	— 118	
51 30	19·0	1·39133	0	52′ gelöscht
56 40		1·39133		
5 9 35		1·39035	— 127	
12 50	19·0	1·38984	— 261	
18 45		1·38886	— 273	
21 50		1·38886	0	
24	19·0	1·38831	— 423	27′ 40″ gezündet
30 45		1·38762		
33 50		1·38831	+ 373	
37 10		1·38880	+ 245	
41 40		1·38930	+ 185	
45	19·7	1·38979	+ 245	
51 10		1·39028	+ 132	
55 45		1·39077	+ 178	
58 30		1·39126	+ 296	
6 4 45		1·39174	+ 128	? wie oben
9 45		1·39067	— 357	10′ gelöscht
16. III. 9 33 0	17·8	1·39456		35′ Bogenl. mit roter
45 0		1·39485		Scheibe gezündet
49 10		1·39553	+ 274	
57 20		1·39660	+ 216	
10 6 40	18·2	1·39747	+ 155	15′ 30″ gelöscht
16 10		1·39825		23′ gezündet
25 30		1·39767		
29 40	18·8	1·39844	+ 308	
39 50		1·39892	+ 79	
51 40		1·39902	+ 91	54′ gelöscht
57 35		1·39922		
11 5 20		1·39912	— 21	
25 30		1·39882	— 25	
33 26		1·39844	— 81	
37 30	19·0	1·39786	— 232	
45 30		1·39767	— 40	

Fig. 11.

Die Beobachtungen vom 11. März zeigen die Erscheinungen besonders dadurch, dass bei Dunkelheit ein Abnehmen der E. K. erfolgte, während bei Beleuchtung mit rotem Licht ein Ansteigen stattfand. Ähnliches findet bei der Beobachtungsreihe vom 14. März statt. Nachdem am 15. morgens die E. K. durch Beleuchtung mit Bogenlicht stark heruntergebracht war, sehen wir auch hier bei abwechselnder Dunkelheit und roter Belichtung ein stufenförmiges Ansteigen der E. K.

Während die Erholungszeit über Mittag die E. K. im wesentlichen ungeändert gelassen hatte, erfolgte am Nachmittag durch weitere rote Beleuchtung abermals ein deutlicher Anstieg mit darauf folgender Abnahme bei Dunkelheit. Ganz entsprechend gestalten sich die Verhältnisse am nächsten Morgen.

Am Ende dieses Versuches, der bezweckte, einen möglichst hohen Wert der E. K. durch rote Beleuchtung zu erzielen, hatte das Element eine um 0·015 Volt höhere E. K. als die durch nächtliche Erholung vor Beginn dieses Dauerversuchs erreichte.

Tabelle 12 bezieht sich auf Licht des *Hg*-Bogens nach Passieren derselben roten Scheibe. Hier ist aber der Erfolg nur sehr undeutlich aus dem einfachen Grunde, weil der *Hg*-Bogen sehr wenig rote Linien enthält. Die Wirkung seines roten Lichtes unterscheidet sich also nicht wesentlich von der der Dunkelheit.

Tabelle 12.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
20. III. 5h 55 30	19·3	1·34427	350	
59 50		1·34518	100	
6 3 20		1·34539		3′ 40″ *Hg*-Bogen mit
8		1·34550	224	roter Scheibe gez.
13 30		1·34624	129	
20 20		1·34677	268	
24		1·34736	(24)	24′ 30″ gelöscht
37 50		1·34783	279	
41		1·34836	48	
48 20		1·34857		48′ 50″ gez.
52 40		1·34889	156	
58 20		1·34942	141	
7 4 30	19·4	1·34994		5′ gel.

Um das rote Licht weiter zu reinigen, wurde die rote Scheibe mit einer gelben Scheibe zusammen benutzt mit dem Erfolge, dass von dem Licht des Kohlenbogens nur noch ein schmaler roter Streifen am Ende des roten Spektrums hindurchging. Derselbe gab natürlich ceteris paribus infolge der weiteren Absorption eine bedeutend geringere Lichtstärke als bei roter Scheibe allein. Nichtsdestoweniger ist der Effekt auch hier ausserordentlich deutlich, wie aus Tabelle 13 hervorgeht:

auch hier finden wir wiederholt bei Dunkelheit ein Zurückgehen des durch rotes Licht erhöhten Oxydationspotentials.

Tabelle 13.

Zeit				Temperatur	E K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
11. III.	3h	10′		12·2	1·37926		3h 15′ Bogenlampe gezündet
		17			1·33651		
		19	7		1·32663		
		27			1·32060		28′ gelöscht
		30	10		1·32437		
		34	15		1·32663	+ 922	
		38	55		1·32779	+ 414	39m 0″ Bogenlampe mit roter und gelber Scheibe davor gezündet
		41	52		1·32921	+	
		43	28		1·33053	+ 1375	
		46	30		1·33111	+ 319	
		49	12		1·33412	+ 1858	49′ 30′ gelöscht
		53	5		1·33325		
		57			1·33304	— 89	57′ 40′ Bogenlampe mit roter und gelber Scheibe gezündet
		59	20		1·33380		
	4	1	20		1·33488	+ 900	
		4	16		1·33597	+ 619	
		7	40		1·33705	+ 529	8′ 0″ gelöscht
		9	55		1·33597		
		13	30		1·33488	— 507	14′ 0″ Bogenlampe mit roter und gelber Scheibe gezündet
		16	27		1·33597		
		21	30		1·33705	+ 356	
		27	30		1·33737	+ 89	28′ 0″ gelöscht
		31	0		1·33597		
		36	20	13·3	1·33484	— 353	
		39	22		1·33432	— 286	

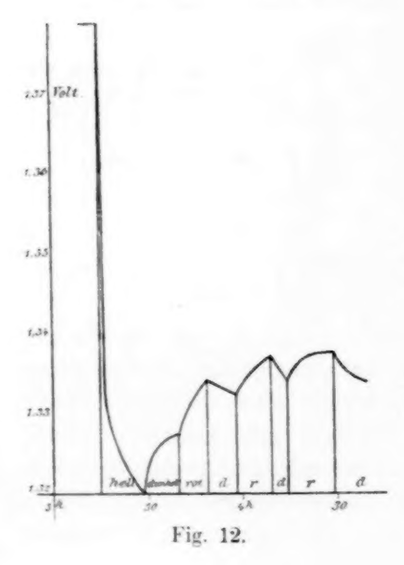


Fig. 12.

Weiterhin wurde der Versuch gemacht, mit Hilfe einer Lithiumflamme die Erhöhung der E. K. zu erreichen. Die ersten Beobachtungen damit am 22. März fielen sehr undeutlich aus, wahrscheinlich wegen zu geringer Lichtstärke.

Erheblich deutlicher wurde das Resultat, als die *Li*-Flamme mit der neuen Beckmannschen Spektrallampe erzeugt wurde, am 23. März.

(Siehe Tabelle 14 und Fig. 13.)

Tabelle 14.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
22. III. 9^h 22′	17·8	1·38846		
10 1 50		1·38865		8′ *Li*-Flamme gez.
22 10		1·38836		
37		1·38816	— 22	38′ 30″ gel.
56 20		1·38777		58′ 30″ *Hg*-Bogen gez.
11 3 0		1·35954		3′ 10″ gel.
4 40		1·36161		
9 50		1·36419		
19 30		1·36604		19′ 45″ *Li*-Flamme gez.
22 20		1·36676		
34		1·36738	+ 886	
49 40		1·36881	+ 152	
12 9 20		1·36992	+ 94	
23	21	1·37093	+ 134	24′ 30″ gel.
34		1·37144		
1 8 50		1·37297	+ 73	9′ 50″ *Li-Fl* gez.
17 10		1·37347		
23 50	21·2	1·37398	+ 128	25′ gel.
3 1	20·6	1·37751		
7 30		1·37771	+ 51	7′ 40″ *Li-Fl* gez.
28 10		1·37851		
41 20	21·0	1·37871	+ 25	41′ 40″ gel.
4 5 20		1·37891		
23 10		1·37921	+ 64	23′ 30″ *Li-Fl* gez.
43 40		1·37951		
5 13	21·8	1·37982	+ 11	14′ gel.
33 40		1·37991		
49 50	21·4	1·38014	+ 24	
6 59		1·38094	+ 19	
23. III. 10	18·5	1·38963		durch *Hg*-Bogen etwas herunter gebracht. 55′ 30″ *Li*-Flamme mit Beckmannschem Apparat gezündet.
54 30		1·38101		
(Siehe Fig. 13.) 11 2		1·38201		
8		1·38301	+ 77	
16 20	18·8	1·38350	+ 98	17′ 30″ gel.
27 10		1·38399		
37 10		1·38410	+ 18	38′ *Li-Fl* mit Beckmannschem Apparat gezündet.
45 20		1·38430		
57		1·38450	+ 29	
12 8 30		1·38470	+ 29	9′ 10″ gel.
14 40		1·38470		
22 30		1·38470	+ 0	

Auch die Wirksamkeit der jenseits des sichtbaren Rots liegenden längeren Wellen wurde untersucht durch Vorschaltung einer dicken Schicht alkoholischer Jodlösung vor den Kohlenlichtbogen. Diese verschluckte die sichtbaren Strahlen so vollständig, dass nur die hellsten Teile des Lichtbogenkraters, selbst in nächster Nähe, durch sie hindurch erkennbar waren. Trotzdem findet sich auch hier das beschleunigte Ansteigen der E. K.

(Siehe Tabelle 15 und Fig. 14.)

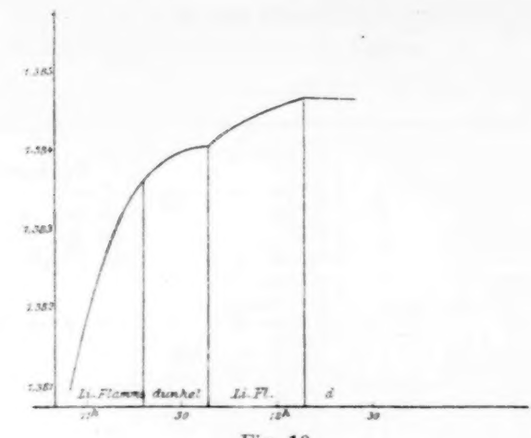


Fig. 13.

Tabelle 15.

Zeit	Temperatur	E. K	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
16. III. 11h 52′ 0″	19·0	1·36147	+ 1717	vorher durch Bogenlicht heruntergebracht
54		1·36353	+ 1030	
55 40		1·36456	+ 1580	
57 50		1·36662	+ 1020	
59 30		1·36764	+ 785	
12 3 50		1·36968	+ 660	
6 20		1·37067		7′ 0″ Bogenl. mit alkohol. Jodlösung gezündet
7 15		1·37169	+ 842	
9 15		1·37270	+ 1063	
10 50		1·37371	+ 1429	
12 0		1·37471	+ 561	
15 0		1·37572	+ 1111	
16 30		1·37672	+ 861	
18 25		1·37771	+ 741	
20 40		1·37871		21′ 30″ gelöscht
26 0		1·37971	+ 190	
34 15		1·38065		35′ 0″ wie oben gezünd.
35 30		1·38071	+ 909	
36 25		1·38121	+ 843	
37 35		1·38170	+ 600	
40 20		1·38269	+ 550	
43 20		1·38368	+ 471	
46 50		1·38467		47′ 30″ gelöscht
53 30	19·2	1·38560	— 23	
57 10		1·38555	— 167	
58 10		1·38545		

Schliesslich wurde noch versucht, die verschiedene Wirkung des sichtbaren Lichtes direkt mit Hilfe von spektral zerlegtem Bogenlicht zu beobachten. Die Wirkungen waren aber hier im allgemeinen ziemlich schwach und nur selten wirklich deutlich ausgeprägt. Dies hat

wohl, wie schon oben erwähnt, seinen Hauptgrund darin, dass zur Erzielung einer einigermassen gleichmässigen Beleuchtung das Spektrum wegen der grossen Dimensionen unserer Elektrode sehr weit auseinandergezogen werden musste, auch sonst war die Form des Elements und die Elektrodenanordnung keineswegs überaus günstig, so dass bei geeigneten Konstruktionen sicherlich sehr viel deutlichere

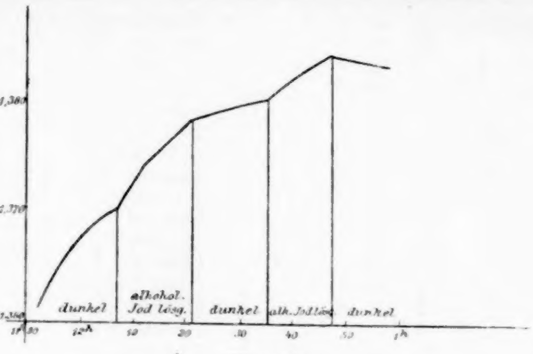


Fig. 14.

Wirkungen zu erreichen sind. Andererseits sind die Beobachtungen mit Spektrallicht auch durch unregelmässiges Funktionieren der Bogenlampe häufig schwankende geworden. Eine Übersicht über diese Spektralbeobachtungen gewähren Tabelle 16 und 17, welche mit violettem und rotem Spektrallicht angestellt wurden.

Tabelle 16.

Zeit	Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
21. III. 11h 50′ 30″	18·9	1·33036	+ 1453	
53		1·33254	+	53′ 30″ violettes Spek-
56		1·33363	+ 635	trum gez.
58 50		1·33471	+ 661	
12 1 35		1·33580		2′ 15″ gel.
3 50		1·33688	+ 439	
12		1·33903		13′ gez.
16 10		1·34011	+ 412	
20 30		1·34118	+ 382	
25 10		1·34225		25′ 20″ gel.
29 30	19·0	1·34338	+ 465	
33 20		1·34445	+ 433	
37 25		1·34551	+ 131	
(Siehe Fig. 15.) 3 18 50		1·35821	+ 141	
24 50	18·4	1·35872		25′ 30″ gez.
32 10		1·35872	— 24	
40 40		1·35860	0	
49 50		1·35860		50′ 10″ gel.
59 15		1·35904	+ 135	
4 8 10		1·35976		8′ 40″ gez.
11 50		1·35955	— 34	
25 20	18·2	1·35927		26′ 10″ gel.
32		1·35979	+ 81	
42 30		1·36030		43′ 20″ gez.
5h 2 10		1·35991	— 99	

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
21. III.	5h	13'	40''		1·35923		14' gel.
Siehe Fig. 15.		55	10		1·36074		
	6	8	30	32·0	1·36085	+ 14	9' 20'' gez.
		12	20		1·36118		
		17	30		1·36139	+ 68	
		21	35		1·36190	+ 282	21' 50'' gel.
		24			1·36242		
		27	50		1·36345	+ 448	
		32	30		1·36448	+ 368	32' 45'' gez.
		37	30		1·36556		
		44	20		1·36608	+ 177	
		48	10	30·2	1·36659	+ 222	48' 30'' gel.
		51	30		1·36710		
		54	30		1·36762	+ 289	
	7	2			1·36864	+ 227	2' 30'' gez.
		12	10	29·6	1·36915		12' 30'' gel.

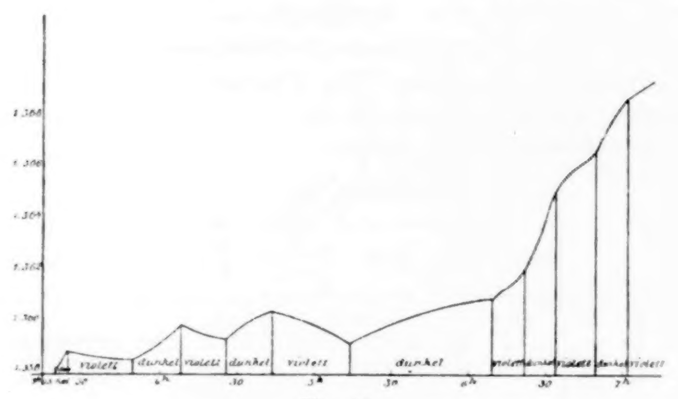


Fig. 15.

Tabelle 17.

Zeit				Temp.	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
13. III.	11h	22'	22''	19·1	1·35718	— 251	41' 0' rotes Spektr. gez.[1]
		40	20		1·35447		45' 0'' gelöscht
		43	24		1·35417		48' 20'' wie oben gez.
		49	48		1·35269		
		55	0		1·35167	— 293	
		59	30		1·35063	— 385	
	12	7	10		1·34956	— 233	12' 0'' gelöscht
		12	30		1·34850		
		16	30		1·34744	— 483	
		20	10		1·34691	— 241	
		28	25		1·34626	— 131	
						— 115	

[1]) Intensität gering.

Zeit				Temperatur	E. K.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
31. III.	12	57	40	19·2	1·34424		
18. III.	3	37	30	18	1·36765	+ 142	
		45	50		1·36836	+ 14	
	4	47	0	18	1·36887		4^h 49′ rotes Spektr. gez.
		55	10		1·36938	+ 226	
	5	2	40		1·37040	+ 167	
		12	40		1·37141		5^h 13′ gelöscht
		25	20		1·37243	+ 129	15′ 40″ gezündet
		38	20	18·2	1·37344		40′ 30″ gelöscht
19. III.	10	0	0	17·7	1·37070		
		8	50		1·37243	+ 34	
		18	40		1·37263	+ 34	
		53	20		1·37334		54′ rotes Spektr. gez.
	11	0	40		1·37394	+ 237	
		4	15		1·37445	+ 184	
		13			1·37545	+ 198	
		19	30		1·37646		20′ 30′ gelöscht
		31	10		1·37636	− 33	
		36	10		1·37626		37′ gez.
		42	20	17·8	1·37646	+ 27	
		48	0		1·37656	0	
		55	40	·	1·37656		56′ 10″ gel.
	12	3	30		1·37646	− 48	
		7	0		1·37636	− 129	
		12	10		1·37596	− 175	
		17	0		1·37545		18′ gez.
19. III.	12^h	33	0	17·8	1·37545	0	
		40	0		1·37545		40′ 30″ gel.
		47	10		1·37535	− 42	
		51	10	17·8	1·37525	− 33	
		56	10		1·37515		57′ gez.
	1	2	30		1·37525	+ 59	
		8	10		1·37545		8′ 30″ gelöscht

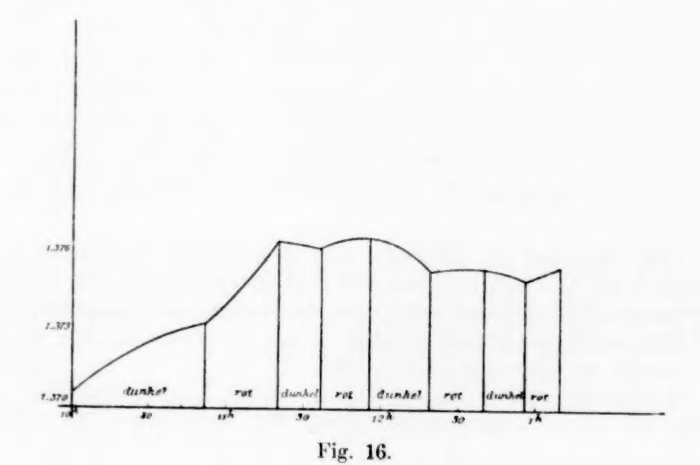


Fig. 16.

Aus der eigenartigen, die E. K. steigernden Wirkung der roten Beleuchtung können wir uns nunmehr leicht die relativ sehr stark erniedrigende Wirkung von dem Lichte des Quecksilberlichtbogens und des Auerbrenners erklären. Diese beiden Lichtquellen erhalten ja prozentisch relativ wenig Rot[1]), es ist also hier das gegenseitige Verhältnis der hinauf- und hinabtreibenden Lichtarten deutlich zu Gunsten der letzteren verschoben.

Die Untersuchungen werden z. Z. von dem einen von uns (K.) fortgesetzt und sei schon erwähnt, dass auch für Röntgenstrahlen eine sogar sehr deutliche Wirkung nachgewiesen werden konnte. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vermag die E. K. um mehrere Hundertstel Volt herabzudrücken[2]).

Das gesamte Gebiet der Lichtempfindlichkeit ist bei der untersuchten Elektrode ein ausserordentlich grosses, durch intensive Beleuchtungsänderungen wurden Unterschiede der E. K. im Betrage von im Maximum 0·11 Volt erzielt. Gerade wegen der überaus deutlichen Wirkungen ladet der Vorgang an dieser Elektrode zu näherem Studium ein und scheint besonders auch der theoretischen Behandlung günstig zu sein, auch der Umstand, dass man hier den Verlauf der Gleichgewichtsverschiebung sowohl bezw. Belichten als bei der Erholung genau zu verfolgen vermag, dürfte hier als fördernde Handhabe dienen im Gegensatz zu den zahlreichen interessanten Fällen von Lichtwirkungen, die H. Rigollot in einer grossen Monographie[3]) studiert hat.

Über die Gestaltung der Theorie solcher lichtelektrischer Wirkungen zur Zeit speziellere Vermutungen anzustellen, dürfte einstweilen noch verfrüht sein[4]) und vor allem eine eingehendere quantitative Bearbeitung wenigstens eines solchen Elements unbedingt erfordern. Da eine solche aber erhebliche Zeit erfordert, zumal wohl auch die chemischen Vorgänge bei unserem Falle noch des eingehendsten Studiums bedürftig erscheinen, so lag es nahe, die vorliegenden Versuche zunächst bekannt zu geben, damit vielleicht auch von anderer Seite diese lockenden Beziehungen zwischen Strahlung und Galvanismus zum Gegenstand weiterer

---

[1]) Vergl. bezüglich des Auerlichts: Nernst und Bose, Physikal. Zeitschr. **1**, 289 (1900), sowie Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. **126**, 1861 (1898).

[2]) In einzelnen günstigen Fällen kam die Wirkung der Röntgenstrahlen fast der Wirkung des Kohlenlichtbogens gleich.

[3]) Annales de l'université de Lyon 1897.

[4]) Insonderheit erscheint es uns fraglich, ob der Weg der theoretischen Behandlung, den Luther, diese Zeitschrift **30**, 629, eingeschlagen hat, zum Ziele führen werde.

Untersuchungen gemacht werden. Besonderes Interesse dürfte in dieser Beziehung auch die Induktionszeit der Lichtwirkung erfordern, die bei sehr schwacher Beleuchtungsänderung recht merklich, bei starker allerdings wohl äusserst klein ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Längere Zeit anodisch polarisierte Goldelektroden in verdünnter Schwefelsäure zeigen deutliche Lichtempfindlichkeit, das Potential der Elektrode folgt zum Beispiel deutlich dem Verlauf der Tageshelligkeit.

Es wird der Einfluss folgender Lichtquellen auf die Elektrode studiert:

1. Kohlenlichtbogen.
2. Magnesiumbandlampe.
3. Quecksilberlichtbogen.
4. Auerbrenner.
5. Quecksilberlichtbogen mit Kaliumpermanganatlösung davor (reines intensives Violett).
6. Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe davor (nur die grünen und orangefarbenen Linien des Bogens).
7. Kohlenbogen oder Magnesiumlicht mit grüner Glasscheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein).
8. Natriumflamme.
9. Entleuchtete Bunsenflamme.
10. Bogenlicht mit roter Scheibe davor (das ganze Spektralrot).
11. Quecksilberlichtbogen desgl. (aber sehr lichtschwach).
12. Bogenlicht mit roter und gelber Scheibe (lichtschwächer als 10., aber nur schmales Bereich des inneren sichtbaren Rot).
13. Lithiumflamme.
14. Lichtbogen mit alkoholischer Jodlösung davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äussersten sichtbaren Rot).
15. Spektralviolett } durch prismatische Zerlegung von Bogenlicht
16. Spektralrot } erhalten.

Tageslicht, sowie die Lichtquellen 1.—5. und 15., wirken auf das Oxydationspotential der Elektrode erniedrigend, 6.—9. haben keine merkliche Wirkung, 10.—14. und 16. erhöhen das Oxydationspotential.

Das Empfindlichkeitsbereich umfasst Änderungen der E. K. bis zu 0·1 Volt.

Über die chemischen Vorgänge in dem System: Äther — Wasser — Chlorwasserstoff[1].

Von

Ferencz Jüttner.

Die Additionsprodukte chemischer, speziell organischer Körper, pflegen im allgemeinen ein besonderes Interesse zu erwecken; denn in ihnen kommen die feineren Kräfte, die zwischen Atomen und Atomkomplexen walten, zum Ausdruck, nicht mehr die gewöhnlichen Valenzen, deren Theorie wohl jetzt in der Hauptsache feste Grundlagen besitzt und hinsichtlich einzelner Elemente auch bereits sehr kunstvoll ausgebaut worden ist. Aus dem Studium derjenigen Kräfte, die die Molekularverbindungen zusammenhalten, dürfte dann in der Folgezeit eine immer deutlichere Anschauung des Wesens der Valenzen überhaupt entspringen. Da es daher wünschenswert erscheint, dass die Kenntnis von Verbindungen solcher Art immer weiter ausgeführt wird, so soll hier dazu ein Beitrag geliefert werden: das Folgende wird ein bisher noch nicht festgestelltes Additionsprodukt des Äthyläthers behandeln.

Sieht man im „Lehrbuch der organischen Chemie“ von Beilstein und in den „Ergänzungsheften“ dazu die Additionsverbindungen des Äthers durch, so bemerkt man, dass die Reihe derselben nur wenig ausgedehnt ist, und ausserdem fallen einige unter ihnen sofort als unhaltbar weg. So wird man über das von Tanret[2]) beobachtete Hydrat, $C_4H_{10}O + 2H_2O$, das als fester Anflug beim Filtrieren einer ätherischen Lösung entsteht, und nur unter $-3{\cdot}5^0$ existiert, sofort das richtige Urteil gewinnen, wenn man berücksichtigt, dass nach Nernst[3]) eine gesättigte wässerige Lösung von Äther bei $-3{\cdot}85^0$ gefriert. Bei dieser Temperatur scheidet sich also Eis und wegen der Sättigung an Äther auch gleichzeitig dieser

[1]) Diese Arbeit, vereint mit der nächstfolgenden, wird gleichzeitig der Hohen Philos. Fakultät der Universität Breslau als Inaugural-Dissertation eingereicht.

[2]) Bull. de la soc. chim. **30**, 505.

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 29 (1890).

in reinem Zustande aus. Dies konstant zusammengesetzte Gemisch von Eis und Äther, eine Art Kryohydrat von festem „Schmelzpunkt", ist es offenbar, welches Tanret als eine chemische Verbindung aufgefasst und hingestellt hat. Ähnlich steht es mit einer Verbindung, die nach Hempel und Seidel[1]) beim Zusammenbringen wasserhaltigen Äthers mit fester Kohlensäure entsteht, etwa von der Formel: $C_4H_{10}O + CO_2 + 4H_2O$; von ihr geben die Autoren selbst an, dass sie eine wechselnde Zusammensetzung besitzt, was doch ihre Natur als chemisches Individuum ohne weiteres aufhebt.

Einwandsfrei scheint vor allem die Existenz eines Tribromids: $C_4H_{10}O.Br_3$, zu sein, sowie die eines Hydrojodids. Von Säureadditionsprodukten ist überhaupt nur dieses letztere angegeben: es ist von Messinger und Engels[2]) aufgefunden worden und besitzt auf Grund der Analyse die Formel: $2C_4H_{10}O + HJ$; es entsteht beim Übergiessen von PH_4J mit wasserhaltigem Äther. In ihrer Originalmitteilung geben die genannten Autoren noch an, auch ein Hydrobromid dargestellt zu haben, das allerdings nicht analysiert wurde, doch wegen seiner ganz analogen Eigenschaften wohl auch eine analoge Formel besitzt. Über die Existenz eines Chlorwasserstoffadditionsproduktes des Äthyläthers fehlt in der Litteratur jede Angabe. Trotzdem kann man die Möglichkeit eines solchen Körpers kaum in Abrede stellen, da ja das entsprechende Methylätherderivat, $(CH_3)_2O.HCl$, die sogen. Friedelsche Verbindung[3]), wohlbekannt ist. Festeren Boden bekommt aber diese Erwägung durch Versuche von Julius Schuncke[4]) über die Löslichkeit von Chlorwasserstoff in reinem Äther und von Äther in wässeriger Salzsäure, die, bereits im Jahre 1878 unter Leitung Lothar Meyers angestellt, noch der Erklärung harren und dieselbe durch Annahme eines Ätherhydrochlorids finden können. Herr Prof. Abegg regte mich dazu an, vom modernen Standpunkte aus die Theorie der interessanten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit auszuführen, was ich im folgenden versuchen möchte. Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Abegg für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir mit seiner Kritik hierbei zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Schuncke fand, dass die Löslichkeit des Äthers im Wasser beträchtlich steigt, wenn dieses Chlorwasserstoff enthält, und zwar nimmt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2999. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**. 327.
[3]) Bull. de la soc. chim. **24**, 160. 241; doch vergleiche auch S. 73, Anm. 1.
[4]) Diese Zeitschr. **14**, 331 (1894).

diese Anomalie mit dem Gehalte des Wassers an Salzsäuregas rapide zu. Allerdings war diese Erscheinung bereits qualitativ bekannt, und Draper[1]) gab schon ein Jahr früher als Schuncke einige zahlenmässige Daten. Dieser untersuchte nun aber die eintretenden Veränderungen der Ätherlöslichkeit quantitativ in planmässiger und sehr eingehender Weise, indem er die Konzentration der Salzsäure, in der der Äther gelöst wurde, und ebenso die Temperatur des Versuches variierte. Was die Bedeutung der in Rede stehenden Erscheinung betrifft, so erklärten Draper sowohl als Schuncke dieselbe als einen einfachen Lösungsvorgang: als „Beweis" hierfür geben sie an, dass man durch Destillieren sowohl wie durch Schütteln mit viel Wasser einer Lösung von Äther in Salzsäure allen Überschuss an jenem entziehen kann. Doch ist dieser experimentelle Befund ebenso erklärbar, wenn ein Teil des Äthers von der Salzsäure chemisch gebunden wurde, was natürlich eine Steigerung der Gesamtlöslichkeit des Äthers zur Folge haben müsste. Denn die Anwendung des damals allerdings noch wenig bekannten Massenwirkungsgesetzes auf die Destillation der Verbindung, welche sich im Dissociationsgleichgewicht mit Chlorwasserstoff und Äther befindet, ergiebt, dass in dem Masse, wie der leichtflüchtige Äther fortdampft, er sich aus der Verbindung neu abspalten muss, bis diese völlig zersetzt ist. Die Vorgänge hier sind ganz analog z. B. denjenigen, welche sich bei Destillation einer wässerigen Eisenchloridlösung abspielen. In dieser befindet sich infolge Hydrolyse das $FeCl_3$ im Gleichgewicht mit $Fe(OH)_3$ und HCl: der leichtflüchtige Chlorwasserstoff geht über und bewirkt hierdurch seine fortdauernde Regenerierung aus dem Eisenchlorid. Was weiter die beobachtete Bildung einer Ätherphase beim Verdünnen betrifft, so ist auch dies mittels des Massenwirkungsgesetzes völlig verständlich, da das Gleichgewicht eines chemischen Systems eben im allgemeinen vom Volum desselben abhängig ist. Rein physikalisch erklären zu wollen, dass die Löslichkeit des Äthers infolge der Veränderung des Lösungsmittels Wasser, die dasselbe durch den Chlorwasserstoffzusatz erfährt, erhöht wird, erscheint aber aus anderem Grunde wenig aussichtsvoll. Nach den Untersuchungen von V. Rothmund[2]) u. a. wirkt nämlich eine Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz von Elektrolyten wohl immer in entgegengesetzter Richtung, d. h. die Löslichkeit erniedrigend. Ja, Draper fand, dass Äther in konzentrierter $CaCl_2$-Lösung fast ganz unlöslich ist. Da derselbe nun aber durch konzentrierte Salzsäure aus seiner wässerigen durchaus nicht „ausgesalzen"

---

[1]) Chem. News 2. März 1877. [2]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

werden kann, und da die obigen Gegenbeweise sich als nicht stichhaltig erwiesen, ist es wohl vorteilhaft, einen chemischen Vorgang in der Lösung in Erwägung zu ziehen. Um über diesen näheres zu erfahren oder im anderen Falle für die Annahme eines physikalischen Prozesses Anhaltspunkte zu gewinnen, stellte ich in Anlehnung an Schuncke folgenden Versuch an. Es wurde trocknes Chlorwasserstoffgas in zwei in Eis stehende Kölbchen mit Äther, resp. Wasser eingeleitet, bis Sättigung eingetreten war. Dann enthält das Wasser dem Gewichte nach 45·2 % *HCl*, der Äther nach Schunckes Messung 35·6 % *HCl*; es wird also *HCl* — und dies gilt für jede Temperatur — von Äther fast so stark absorbiert wie von Wasser. Giesst man dann diese beiden gesättigten Lösungen, die sich in Bezug auf Chlorwasserstoffgas im Gleichgewicht befinden, d. h. denselben Druck von einer Atmosphäre ausüben, ineinander, so entsteht eine äusserst heftige Entwickelung von Salzsäuredämpfen unter Aufwallen und Erhitzung; gleichzeitig vereinten sich die beiden Flüssigkeiten zu einer einzigen Phase. Wegen dieses letzteren störenden Umstandes werde dieser Versuch sofort mit einem anderen ähnlichen Schunckes kombiniert, der sich auf weniger konzentrierte Lösungen bezieht. Wenn Äther im Überschuss mit wässeriger Salzsäure anhaltend geschüttelt wurde, so ist die Menge *HCl*, die er aufzunehmen vermag, nur äusserst gering. Schuncke fand, dass Salzsäure von 31·61 % *HCl* dem Äther nur einen Gehalt von 0·236 % *HCl* verlieh, 20·00 %-ige Säure nur einen Gehalt von 0·055 %, und beim Schütteln mit einer 10 %-igen Säure war in dem obenstehenden Äther der Chlorwasserstoff überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmbar. Entsprechend enthielt der bei dem obenerwähnten Schütteln einer Salzsäureätherlösung mit Wasser abgeschiedene Äther eine geringe Menge *HCl*.

Überblickt man nun die geschilderten Versuche, so sieht man, dass sich das System Äther = Wasser = Chlorwasserstoff hinsichtlich seines letzten Bestandteils sehr auffällig verhält. Nach den angeführten Schunckeschen Angaben stellt sich der Verteilungskoëffizient des analytisch zu findenden Chlorwasserstoffs in Bezug auf Äther zu Wasser mit Benutzung der betreffenden spezifischen Gewichte folgendermassen:

$$\text{bei } 20\%\text{-iger Salzsäure: } \frac{0{\cdot}055}{0{\cdot}72}\cdot\frac{1{\cdot}1}{20} = 0{\cdot}004$$

$$\text{„ } 31 \text{ „ „ } \frac{0{\cdot}236}{0{\cdot}72}\cdot\frac{1{\cdot}16}{31{\cdot}6} = 0{\cdot}012.$$

Das Steigen des Verteilungskoëffizienten mit zunehmender Konzentration der Salzsäure wird hierbei zum Teil auf die Zunahme des ungespalte-

nen Anteils des Chlorwasserstoffs im Wasser zu setzen sein, der streng statt der Gesamtkonzentration desselben zu setzen wäre; doch kann diese Variierung des Koëffizienten bei Übergang zu noch konzentrierterer Salzsäure sich nicht sehr merklich machen, weil die Dissociation hier ja überhaupt schon sehr klein ist. Daher kann man behaupten, dass bei Anwendung sehr konzentrierter Salzsäure, die also wenig ionisiert ist, der in Rede stehende Verteilungskoëffizient von der Grössenordnung 10^{-2} ist. Derselbe Wert müsste sich für ihn ergeben, wenn man ihn als Quotienten der Löslichkeiten des Chlorwasserstoffs im Äther und Wasser berechnet; dann findet man aber nach obigem für 0° z. B. $\frac{35 \cdot 6}{0 \cdot 736} \cdot \frac{1 \cdot 23}{45 \cdot 2} = 1 \cdot 3$, also eine Zahl von hundertfachem Betrage der thatsächlich geltenden. Damit stimmt dann ohne weiteres die heftige Entwickelung von Chlorwasserstoff beim Zusammengiessen von an ihm gesättigten Äther und Wasser, die zur Einstellung des wirklichen Gleichgewichts die überschüssige Salzsäure beseitigt. An dieser Stelle ist es wohl nun völlig klar, dass die Annahme nur physikalischer Vorgänge nicht im entferntesten die Erscheinungen in dem betrachteten System erklären kann. Die Sachlage stellt sich folgendermassen dar. Eine sehr kleine Konzentration des durch Titration festgestellten Chlorwasserstoffs genügt im Äther, um einer hohen in der Wasserphase das Gleichgewicht zu halten. Wenn also bei Abwesenheit der letzteren Phase der Äther in so ausserordentlicher Menge Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, so kann, da der Sättigungsdampfdruck desselben sehr bald erreicht ist, der übrige Anteil desselben nicht mehr als solcher vorhanden sein; er muss sich in eine andere Molekülgattung umgewandelt haben. Diese braucht nun nicht mit der Wasserphase im Verteilungsgleichgewicht zu sein, und ist es auch wirklich nicht. Denn schichtet man wasserfreien Äther, der reich an Chlorwasserstoff ist, neben Wasser, so geht die neue Molekülgattung in die letztere Phase zum grössten Teile über; denn nach Schuncke enthält ja der Äther nach dem Schütteln viel weniger titrierbare Salzsäure als vorher. Gleichzeitig aber — und dies wirft ein helles Licht auf die Art der Veränderung der Chlorwasserstoffmoleküle im Äther — geht noch ausser der durch seine Löslichkeit geforderten Menge Äther in die Wasserschicht; die Gesamtlöslichkeit des Äthers wächst. Diese gleichzeitige Auswanderung von Chlorwasserstoff und Äther aus der eigenen in die fremde Wasserphase ist nun ganz ungezwungen durch die Annahme erklärbar, dass der Chlorwasserstoff im Äther mit diesem in Reaktion getreten ist, und das so gebildete Ätherhydrochlorid die

gesuchte neue Molekülart ist, in die die Chlorwasserstoffmoleküle aufgenommen worden sind. Das Ätherhydrochlorid besitzt dann die Eigenschaft, sich zwischen Äther und Wasser stark zu Gunsten des letzteren zu verteilen und trägt daher thatsächlich gleichzeitig Chlorwasserstoff und Äther in die wässerige Phase. Mittels der soeben ausgesprochenen Vorstellungen lassen sich nun auch die Verhältnisse in der Phasenbildung völlig erklären. Anfangs, wenn Äther und Wasser noch sehr verschiedene Medien darstellen, halten sie sich in zwei Schichten getrennt. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre Berührungsfläche nähern sie sich einander in ihrer Beschaffenheit: die Salzsäure geht auch in den Äther, was durch massenhafte Bildung der Verbindung ermöglicht wird. Wenn schliesslich auch der Äther zum grossen Teil in die Verbindung verwandelt ist, die im Wasser bereits sehr stark vorherrscht, so tritt — nach Schüncke bei einem Gehalt beider Phasen von ca. 20% HCl — wegen der Annäherung ihrer Zusammensetzung Mischbarkeit ein. Alle diese Erscheinungen, die sich mit Leichtigkeit aus den oben entwickelten Anschauungen von der Sachlage ergeben, sind von Schuncke realisiert worden.

Es seien nun die ermittelten Gesichtspunkte noch einmal zusammengestellt:

a. Der Verteilungskoëffizient des titrierbaren Chlorwasserstoffs für Äther zu Wasser extrapoliert sich bei Anwendung sehr konzentrierter Salzsäure zu 10^{-2}.

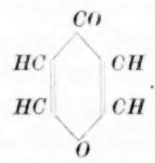
b. Salzsäuregas giebt beim Einleiten in Äther mit diesem eine chemische Verbindung, ein Ätherhydrochlorid.

c. Der Verteilungskoëffizient des Ätherhydrochlorids zwischen Äther und Wasser liegt sehr zu Gunsten des letzteren.

Um den Verteilungskoëffizienten des Chlorwasserstoffs als eigentliches „HCl", ferner den des Ätherhydrochlorids zahlenmässig aufzufinden, müsste man ihre wahren Konzentrationen in beiden Phasen kennen. Für die wässerige lassen sich, wie man später sehen wird, die Daten beider Stoffe beibringen; für die Ätherschicht bleibt nur die schätzungsweise Annahme übrig, dass in ihr die Verbindung wenig dissociiert ist, dass von der titrierten Salzsäure also der weitaus grössere Teil auf Rechnung des Hydrochlorids, der kleinere auf die des eigentlichen Chlorwasserstoffs zu setzen ist. Das Verteilungsverhältnis des letzteren wird sich dann noch viel kleiner als nach a. ergeben, was ja durchaus nichts Unwahrscheinliches an sich hat.

Die unter b. und c. fixierten Behauptungen lassen sich, obwohl sie an sich schon viel Sicherheit besitzen, nachträglich noch durch Hinweis

auf Analoga alles Befremdenden berauben. Die schon eingangs erwähnten Ätherverbindungen, das Hydrobromid und das Hydrojodid, entstehen nach Messinger und Engels in ganz ähnlicher Weise wie das Hydrochlorid, nämlich durch Einleiten von HBr in Äther, resp. durch Einwirkung von PH_4J auf feuchten Äther, dessen Wassergehalt eben HJ frei macht; beide Additionsprodukte scheiden sich hierbei als wenig lösliche Öle aus ihm ab. Diese geringe Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel, dem Äther, besitzt ebenfalls bei der Cl-haltigen Substanz ihr Gegenstück, nämlich in der Verteilung zu Ungunsten desselben bei Anschichtung einer Wasserphase. Hierin und in der starken Wasserlöslichkeit des Hydrochlorids verrät sich der salzartige Charakter dieser Verbindungen. Sie haben grosse Ähnlichkeit mit noch nicht lange bekannten Derivaten des Pyrons:



Durch Methylierung desselben erhält man Substanzen, die sämtlich mit Säuren gut definierte Additionsprodukte zu bilden vermögen, obwohl sie keines der basenbildenden Elemente N, P, S etc. in sich enthalten; charakteristisch ist ihnen nur ihr an der Ringbildung beteiligtes Sauerstoffatom. Am interessantesten ist das Dimethylpyron:

CO
HC CH
$H_3C.C$ $C.CH_3$,
O

welches J. N. Collie und Th. Tickle[1]) untersuchten. Dasselbe bildet einfach durch Zusammenbringen mit wässeriger Salzsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpetersäure etc. und Abdampfen schön krystallisierende Additionsverbindungen, wie $C_7H_8O_2 . HCl + 2H_2O$ u. a. In Lösung sind diese „Salze" wegen der schwachen Basizität des Dimethylpyrons stark dissociiert, so dass sie in diesem Zustande einfach wie ein Gemisch von Dimethylpyron und Salzsäure reagieren; die Lösung ist daher stark sauer und die Salzsäure in ihr durch Titrieren mittels Alkali vollständig bestimmbar, indem die Verbindung hierbei fortdauernd weiter zerfällt; Chloroform nimmt andererseits beim Ausschütteln das

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1899, 710.

Dimethylpyron heraus. In grosser Verdünnung ist, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit zeigt, die Dissociation vollständig. Wie man bemerkt, finden sich hier alle Eigenschaften wieder, die vorhin als der Lösung von Ätherhydrochlorid in wässeriger Salzsäure eigentümlich dargelegt wurden. Das Tetramethylpyron:

```
          CO
       /      \
H3C.C          C.CH3
  ||            ||     ,
H3C.C          C.CH3
       \      /
          O
```

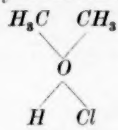
welches J. N. Collie und B. D. Steele[1]) darstellten, verhält sich ähnlich, ist aber weit schwächer basisch als die Dimethylverbindung. Um Strukturformeln für die besprochenen Salze aufzustellen, nimmt Collie an, dass der Sauerstoff ausser seinen zwei Valenzen unter günstigen Umständen noch zwei andere schwächere entfalten kann, analog wie dies von dem zweiwertigen Schwefel ja auch bekannt ist; man denke an:

$$(C_2H_5)_2 = S = O \text{ und } (C_2H_5)_2 = O = O.$$

Dann wäre ganz analog der Formel des Dimethylpyridonhydrochlorids die des Dimethylpyronhydrochlorids zu schreiben:

```
          CO                          CO
       /      \                    /      \
  H.C          CH   .          HC          CH
  ||            ||             ||           ||      .
H3C.C          C.CH3        H3C.C          C.CH3
       \      /                    \      /
          NH                          O
        /    \                      /    \
       H      Cl                   H      Cl
```

Solche Salze, in denen also vierwertiger Sauerstoff das basenbildende Element ist, fasst Collie als diejenigen eines substituierten hypothetischen Oxoniumhydroxyds, OH_3OH, auf, das dem hypothetischen Sulfoniumhydroxyd, SH_3OH, ganz analog, aber auch dem NH_4OH, PH_4OH, JH_2OH sehr ähnlich wäre, in denen überall das charakteristische Element höchstwertig ist. Nun besitzen auch die Äther ein Sauerstoffatom innerhalb einer Kohlenstoffkette, ähnlich wie dieses bei den Pyronen der Fall ist; es ist daher sehr wohl möglich, dass sie ebenfalls als Oxoniumbasen in der geschilderten Weise fungieren können. Die Existenz des Methylätherhydrochlorids, das schon Friedel:



[1]) Transact of the Chem. Soc. 1900, 961.

schrieb, sowie die des Äthylätherhydrojodids und -hydrobromids bestätigen diese Annahme, und so ist es dann ganz einleuchtend, dass auch gegen Salzsäure und vielleicht auch andere starke Säuren der Äther seine basische Natur geltend macht.

Dass bei der Bildung des Ätherhydrochlorids die Ionisation keine Rolle spielt, geht unzweideutig aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Chlorwasserstoff in Äther hervor, die von S. Kablukoff[1]) vorliegen, und war ja bei der geringen dissociierenden Kraft des Äthers zu erwarten. Es wurde nämlich die molekulare Leitfähigkeit μ bei der Verdünnung v in Litern bei 25° in *Hg.E.* bestimmt zu:

v	μ
0·88	$60·7.10^{-6}$
1·22	41·9
3·52	39·0

Aus der Kleinheit von μ folgt ohne weiteres, dass sich nur Spuren von Ionen in der ätherischen Lösung befinden, die jedenfalls gegenüber der Menge des Hydrochlorids und des Chlorwasserstoffs nicht in Betracht kommen.

Kehren wir nun zu dem Ausgangspunkt unserer Erörterungen wieder zurück, der Löslichkeitserhöhung des Äthers, und untersuchen wir diesen einfachsten Fall, wo nämlich der Äther gar keinen Chlorwasserstoff enthält und mit wässeriger Salzsäure geschüttelt wird. Da das Ätherhydrochlorid auch in wässeriger Lösung existiert — wenn auch im Dissociationszustande —, so wird es sich sofort mittels des in Wasser gelösten Äthers in bestimmter Menge bilden und den entsprechenden sehr kleinen Bruchteil in den Äther senden. Aus diesem muss sich gleichzeitig die im Wasser verbrauchte Menge ergänzen, und so kommt die Erhöhung der Löslichkeit des Äthers zustande, die wir erklären wollten. Die Richtigkeit der in der ganzen vorhergehenden Entwickelung dargelegten Anschauungen muss sich jetzt dadurch erweisen, dass die Konzentration des eigentlichen Chlorwasserstoffs und die der Ätherverbindung bei Zugrundelegung der richtigen Reaktionsgleichung eine Massenwirkungsgesetzkonstante ergeben, wie das bei der Friedelschen Verbindung[2]), die auch immer in ziemlich hohem Grade dissociiert ist, der Fall ist.

Eine solche rechnerische Behandlung der Schunckeschen Versuche wird aber aus verschiedenen Gründen nur wenig genaue Resultate liefern können. Erstlich wurde nämlich die Temperatur bei An-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889).

[2]) Wegscheider, Monatshefte **20**, 320.

stellung der Experimente nur auf 0·2° konstant gehalten; bei der starken Abhängigkeit der Ätherlöslichkeit von derselben bewirkt dies oft einen Fehler von $^1/_2$ bis 1 $^0/_0$. Ferner sind zur Umrechnung von Gewichts- auf Volumkonzentration die Daten nur auf $^1/_2$ $^0/_0$ ca. genau gegeben. Doch sind diese beiden Fehlerquellen noch ohne grosse Bedeutung. Misslicher ist es, dass man von der Konzentration der Salzsäure im Wasser zu der des ungespaltenen Anteils derselben übergehen muss; die Arrheniussche Formel für den Dissociationsgrad eines binären Elektrolyten $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ liefert aber sicher, wie dies ja neuerdings schon für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte wahrscheinlich gemacht wird, für konzentrierte nur Näherungswerte. Die Abhängigkeit des α von der Temperatur wurde daher, zumal sie auch ganz geringfügig ist, ganz vernachlässigt. Leider mussten die wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoff sehr konzentriert, d. h. mindestens normal, genommen werden, weil sonst die Löslichkeitserhöhung des Äthers gar nicht bemerkbar ist. Die Anwendung so hoher Konzentrationen bewirkt nun aber, dass ausser der Dissociationsformel das Massenwirkungsgesetz auch nur angenähert gilt. Am meisten stört aber der Umstand, dass die eigentliche Löslichkeit des reinen Äthers, wenn man von der chemischen Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung absieht, in salzsäurehaltigem Wasser auf rein physikalischem Wege verändert, d. h. erniedrigt wird, wovon bereits früher die Rede war. V. Rothmund[1]) besonders hat diese Erscheinung nun zwar systematisch studiert, aber nur in verdünnten Lösungen. Die von ihm gefundene Gesetzmässigkeit ist aber selbst hier für uns nicht anwendbar, da in sie eine völlig individuelle Konstante eingeht, die in dem betrachteten Fall ganz unbekannt ist. Daher soll diese Störung im folgenden ausser Acht gelassen, d. h. sie soll als sehr klein angesehen werden. Diese Annahme besitzt freilich nur hypothetische Geltung und lässt sich nur durch den Erfolg bestätigen; doch verlangt sie durchaus nicht etwas ganz Unwahrscheinliches, da z. B. konzentrierte Lithium- oder Baryumnitratlösungen thatsächlich die meisten Körper in genau demselben Masse lösen wie reines Wasser. Die nach einer bekannten Nernstschen Formel berechenbare Löslichkeitserniedrigung des Äthers, die daher rühren würde, dass die Ätherphase Chlorwasserstoff und Hydrochlorid enthält, kommt nicht in Betracht, da beide Substanzen ja im Wasser in weit höherer Konzentration vorhanden sind.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

Aus den Messungen Schunckes einwandsfrei die Formel des gebildeten Additionsproduktes von Äther und Salzsäure ausrechnen zu wollen, dürfte aus den angegebenen Gründen schwierig sein. Es soll daher umgekehrt geprüft werden, ob eine Formel analog derjenigen des Hydrojodids: $(C_4H_{10}O)_2.HJ$, die durch Analyse festgestellt werden konnte, also $(C_4H_{10}O)_2.HCl$ den Schunckeschen Daten Genüge leistet. Hier müsste offenbar der Quotient:

$$\frac{[Ae_2.HCl]}{[Ae]^2.[HCl]} \quad \text{oder auch:} \quad \frac{[Ae_2.HCl]}{[HCl]},$$

wo die Umklammerung eines Körpers seine Konzentration bezeichnet, konstant sein. Die Löslichkeitszunahme, d. h. die Konzentration der Verbindung, wächst aber viel stärker als diejenige der Salzsäure, wie schon ein Blick auf die Schunckeschen Kurven[1]) hierfür zeigt. Daher muss die Formel etwas modifiziert, nämlich verdoppelt werden, damit sie Aussicht auf Anwendbarkeit bekommt. Hierdurch gerät man durchaus nicht in Widerspruch mit der Formel des Hydrojodids, da ja die organische Elementaranalyse über die Molekulargrösse nichts aussagt, d. h. unter den Vielfachen einer Formel nicht entscheiden kann.

Es sind nun die in einer für unseren Zweck sehr ungeeigneten Weise dargestellten Messungen Schunckes umgerechnet worden. c bedeutet die Konzentration der gesamten in der wässerigen Phase (als HCl, $H^{\cdot}$, Cl', $Ae_4(HCl)_2$) enthaltenen Salzsäure, l die hierzu gehörige Löslichkeit des Äthers bei der Versuchstemperatur und l_0 dieselbe in reinem Wasser derselben Temperatur, alles in g-Molekülen pro Liter gemessen. $l - l_0 = \lambda$ stellt dann die Löslichkeitserhöhung des Äthers dar. $\beta = 1 - \alpha$ bedeutet den zu der eigentlichen Salzsäurekonzentration gehörigen ungespaltenen Anteil derselben, bezogen auf ein g-Molekül. Zu der Reaktionsgleichung:

$$Ae_4(HCl)_2 = 4\,Ae + 2\,HCl$$

gehören dann in derselben Reihenfolge der Stoffe die Konzentrationen:

$$\frac{\lambda}{4} \qquad l_0 \qquad \left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta,$$

also die Massenwirkungsgesetzgleichung:

$$\frac{\left[\left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2 . l_0^4}{\frac{\lambda}{4}} = k,$$

wo k konstant ist: oder, wenn man auch l_0, wie beabsichtigt, als kon-

[1]) Loc. cit. S. 343.

stant annimmt:

$$\frac{\left[\left(c-\frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda} = \frac{k}{4 l_0^4} = K,$$

wo K dann auch eine Konstante bedeutet.

Jetzt sei noch gezeigt, wie die Konstanz von K durch einen Fehler von λ gestört wird. Aus:

$$K = \frac{\left[\left(c-\frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda}$$

folgt durch logarithmisches Differenzieren, wenn man c und β als von λ unabhängig annimmt, was näherungsweise richtig ist:

$$\frac{dK}{K} = -\frac{d\lambda}{\lambda}\left(1+\frac{\lambda}{c-\frac{\lambda}{2}}\right).$$

Der relative Fehler von K ist also immer grösser als derjenige von λ, und zwar in steigendem Masse bei den grösseren λ. Doch haben diese wieder an sich einen kleineren relativen Fehler, wofern man l_0 als unverändert ansieht. Bei den kleineren Werten von λ wird ihr relativer Fehler zwar durch die Multiplikation nicht sehr erhöht; er ist aber dann an sich sehr gross. Man wird daher, wie ein Einsetzen von Zahlenwerten in $\frac{dK}{K}$ noch deutlicher macht, unter der Konstanz von K nur ein Einhalten der Grössenordnung erwarten dürfen.

Im folgenden soll jetzt das Zahlenmaterial mitgeteilt werden. Die erste Tabelle enthält die zu den folgenden Berechnungen nötigen spezifischen Gewichte des Äthers bei verschiedenen Temperaturen, die vermittelst des von Kopp und Pierre angegebenen Ausdehnungskoëffizienten ermittelt wurden. In der zweiten Tabelle findet man die Löslichkeiten des Äthers in reinem Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar nicht die direkt von Schuncke gefundenen Werte, sondern durch graphische Ausgleichung unter Berücksichtigung der sehr gut mit ihnen übereinstimmenden Messungen von Tolloczko[1]) erhaltene Zahlen. Die dritte Tabelle enthält die Hauptversuche Schunckes über die Löslichkeit von Äther in Salzsäure und die Berechnung von K.

I. Spezifische Gewichte des Äthers bei verschiedenen Temperaturen.

t^0	s
26°	0·707
20	0·714
15	0·719

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 389 (1896).

t	s
6	0·729
0	0·736
— 6	0·743

II. Löslichkeit des Äthers in reinem Wasser bei verschiedenen Temp.

t^0	l_0
26°	0·810 [1]
20	0·926 [2]
15	1·042 [3]
6	1·283
0	1·445
— 6	1·610 [4]

III. Löslichkeit des Äthers in Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen und Berechnung von $K = \frac{\left[\left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda}$.

$t = 26°$; $l_0 = 0·810$.

c	λ	$c - \frac{\lambda}{2}$	β [5]	K
0·938	0·010	0·933	0·207	3·7
1·830	0·058	1·801	0·315	5·5
3·303	0·288	3·159	0·445	6·9
4·10	0·462	3·87	0·514	8·6
4·91	1·332	4·24	0·545	4·0
5·26	3·033	3·74	0·502	1·2
5·15	4·33	2·98	0·428	0·4
$t = 20°$; $l_0 = 0·926$.				
0·933	0·007	0·929	0·206	5·2
1·807	0·056	1·779	0·312	5·5
3·284	0·262	3·153	0·445	7·5
4·06	0·441	3·84	0·511	8·7
4·73	1·574	3·94	0·521	2·7
$t = 15°$; $l_0 = 1·043$.				
0·928	0·000	—	—	—
1·788	0·051	1·762	0·309	5·8
3·240	0·295	3·092	0·439	6·2
3·94	0·607	3·64	0·492	5·3
4·49	1·861	3·56	0·484	1·6
4·57	3·72	2·71	0·404	0·3

[1]) Unsicher.

[2]) Von Schuncke gemessen; die Interpolation nach Schuncke-Tolloczko gäbe $l_0 = 0·910$.

[3]) Sicherster Wert (Schuncke, Tolloczko).

[4]) Weil schon bei — 3·85° der kryohydratische Punkt erreicht ist, ist diese Zahl nicht gemessen, sondern durch Extrapolation gewonnen, also wenig genau.

[5]) $\beta = 1 - \alpha$ bezieht sich auf das nebenstehende $c - \frac{\lambda}{2}$, die unverbundene Salzsäure.

c	λ	$c - \frac{\lambda}{2}$	β	K
		$t = 6^0$; $l_0 = 1{\cdot}283$.		
0·907	— 0·031	—	—	—
1·740	0·069	1·705	0·303	3·9
3·150	0·333	2·983	0·428	4·9
3·75	0·817	3·34	0·463	2·9
4·18	2·183	3·09	0·439	0·8
4·28	3·93	2·31	0·367	0·2
		$t = 0^0$; $l_0 = 1{\cdot}445$.		
—	—	—	—	—
1·716	0·055	1·688	0·300	4·7
3·08	0·391	2·88	0·420	3·7
3·60	1·033	3·08	0·439	1·8
4·00	2·37	2·81	0·414	0·57
4·14	4·00	2·14	0·353	0·15
		$t = -6^0$; $l_0 = 1{\cdot}611$.		
0·870	0·024	0·858	0·197	1·2
1·640	0·287	1·496	0·277	0·6
2·97	0·524	2·71	0·404	2·3
3·44	1·207	2·84	0·415	1·2
3·80	2·58	2·51	0·385	0·36
4·00	4·05	1·97	0·334	0·11
4·28	4·71	1·92	0·329	0·085

Wie man sieht, zeigen bei jeder Temperatur in Tabelle III die ersten (etwa vier) Versuche eine befriedigende Konstanz von K; bei der Beurteilung derselben haben immer der dritte und vierte Wert von K die höchsten Gewichte zu bekommen, danach der zweite Wert und schliesslich ein sehr geringes der erste Wert, wie man bei Berücksichtigung der vorhin für den relativen Fehler von K abgeleiteten Formel leicht einsieht. Von dem fünften Versuche ab hört die Konstanz in jeder Gruppe völlig auf; auf den Grund hiervon wird bald eingegangen werden. Jedenfalls erkennt man, dass bis zu mittlerer Salzsäurekonzentration eine Bildung von $Ae_4(HCl)_2$ den Versuchsergebnissen durchaus nicht widerspricht. Freilich darf nicht verschwiegen werden, dass wegen der früher diskutierten zahlreichen störenden Umstände hierin durchaus nicht ein Beweis dafür erblickt werden kann, dass dem gebildeten Ätherhydrochlorid gerade die angegebene Formel zukommen muss; auch andere Annahmen hinsichtlich dieser können, wie ich mich überzeugte, eine Konstante ergeben, doch meist nicht für alle Temperaturen, ein Umstand, der unsere obige für jede Temperatur konstante Funktion schon sicherer erscheinen lässt.

Jetzt möge untersucht werden, ob der eben erwähnte Sprung in der Konstanten sich etwa durch Wahl einer anderen Formel für die

Verbindung beseitigen lässt. Die Reaktion kann in allgemeinster Weise so geschrieben werden — allerdings nur, wenn man sie als einheitliche auffasst:

$$(HCl)_m Ae_n = m HCl + n Ae,$$

wozu die Konzentrationen in derselben Reihenfolge gehören:

$$\frac{\lambda}{n} \qquad \left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta \qquad l_0;$$

also giebt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m . l_0^n}{\frac{\lambda}{n}} = k,$$

$$\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m}{\lambda} = \frac{k}{n l_0^n} = K.$$

Da nun der Nenner λ mit der Gesamtkonzentration c der Salzsäure steigt, so kann der Ausdruck $\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m}{\lambda}$, wo $m \geqq 1$, nur dann konstant bleiben, wenn $\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta > 1$ ist und steigt. Das erstere tritt in höheren Konzentrationen sicher ein; die letztere Bedingung ist wegen der Gleichänderigkeit von $c - \frac{m}{n}\lambda$ und β identisch mit der Forderung, dass $c - \frac{m}{n}\lambda$ mit c und λ zugleich steigen muss. Dadurch, dass man $\frac{m}{n}$ immer näher der Null wählt, kann man diese Bedingung aufrecht zu erhalten suchen. Doch zeigt die Rechnung, dass man dennoch seinen Zweck nicht erreichen kann; das Abnehmen von $c - \frac{m}{n}\lambda$ tritt für $\frac{m}{n} = 2;\ 1;\ {}^1/_2 \ldots$ immer an derselben Stelle ein, nämlich dort, wo auch oben bei unserer Annahme K seinen Sprung bekam. Jedenfalls müsste also $\frac{m}{n}$ sehr klein gewählt werden. m bestimmt sich dann aus der Potenz, die die Konstanz der Funktion herbeiführt. Im ersten Teile der Versuche leistet dies die zweite Potenz; eine höhere würde also dort unbrauchbar sein. Wenn eine Formel existierte, die für das ganze Konzentrationsgebiet konstant bliebe, so müsste dies daher angenähert $\frac{(c\beta)^2}{\lambda}$ sein, obwohl dieser Ausdruck wegen $\frac{m}{n} = 0$ keinen unmittelbaren Sinn mehr hat. Bei 15° ergiebt sich hiermit:

$$K = \frac{(c\beta)^2}{-\lambda}.$$

6·2
7·3
7·0
3·5
1·8

Man sieht also, dass auch diese günstigste Funktion, die übrigens, wie schon vorhin als möglich hingestellt, eine Konstante darstellt, an derselben Stelle wie die früheren einen Sprung bekommt.

Das plötzliche Fallen der Konstanten muss also wohl als eine generelle, allen Verbindungen gemeinsame Erscheinung angesehen werden, Sie tritt immer erst im Bereiche schon konzentrierter Lösungen ein, wo die Gesamtkonzentration der Salzsäure ca. $4\frac{1}{2}$ fach normal und die Löslichkeitserhöhung λ auch schon über einfach normal ist; die Diskontinuität in K kommt dann dadurch zustande, dass von hier ab λ ganz rapid wächst. Nun ist klar, dass die hierdurch bedingte starke Anreicherung des Wassers an Hydrochlorid, in dem doch der Äther jedenfalls stark löslich ist, die eigentliche Löslichkeit l_0 des letzteren in wachsendem Masse erhöht. In dieser Weise geht das System dem schon früher besprochenen Zustande entgegen, wo sich in der wässerigen Phase beliebig viel Äther auflösen lässt, obwohl hierdurch sogar die Gesamtkonzentration c der Salzsäure schliesslich vermindert wird, wie man dies auch schon bei einigen Versuchen in III. sehen kann, die sich auf höchst konzentrierte Lösungen beziehen; hier ist dann eben als Lösungsmittel nicht mehr Wasser, sondern Äther anzusehen, und bei dessen geringer dissociierender Kraft ist jedenfalls nur eine äusserst geringe Chlorwasserstoffkonzentration für das Gleichgewicht erforderlich. Diese wird in analoger Weise wie sonst von der Konzentration des Ätherhydrochlorids abhängen, indem die Konzentration des Äthers als des Lösungsmittels als konstant zu betrachten ist; nur wird die Massenwirkungsgesetzkonstante hier eben einen ganz anderen Wert besitzen, der den Charakter der Dissociation im Äther zahlenmässig ausdrückt. Doch gehen wir nun wieder zurück zu dem Fall mittlerer Konzentrationen, bei denen die Unregelmässigkeit in K sich eben merklich gemacht hat. Weil schon hier l_0 immer zu klein angenommen wurde, so muss $\lambda = l - l_0$ in wachsendem Verhältnis zu gross werden und kann schliesslich kein Mass der Verbindungsbildung mehr sein. Wenn aber λ zu gross angenommen wird, $d\lambda > 0$, so wird auf Grund der abgeleiteten Fehlerformel K kleiner: $dK < 0$, und zwar wegen der Grösse von λ sehr merklich.

Viel einfacher ist es aber, die Definition von K zu betrachten:

$$K = \frac{k}{4 l_0^4},$$

wo k die eigentliche Dissociationskonstante ist. Man erkennt sofort, dass ein Anwachsen von l_0, da es ja in der vierten Potenz auftritt, sehr bald einen ganz rapiden Sturz der Konstanten K herbeiführen muss, wie er beobachtet wurde. Ganz ähnlich wird sich nun jede Formel vom Typus:

$$K = \frac{k}{n l_0^n}$$

verhalten, in der n genügend gross ist, wenn der Wert von l_0 ansteigt. Hiermit ist dann die Ursache der Inkonstanz von K und der generellen Art derselben wohl aufgedeckt.

Jetzt möge noch kurz auf die thermochemische Seite der Bildung des Ätherhydrochlorids eingegangen werden. Wie man sieht, vergl. Tabelle III, geht diese bei Erhöhung der Temperatur, aber Einhaltung der Salzsäurekonzentration, zurück. Hieraus folgt, dass das Äthersalz unter Wärmeentwickelung entstehen muss. Man kann die Grösse derselben aus den Schuncke'schen Versuchen unter Benutzung der bekannten van't Hoff'schen Formel berechnen:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

wo K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion bei den Temperaturen T_2 und T_1, q die Wärmetönung derselben bei der Mitteltemperatur bedeuten. Hier ist dann, wenn man die K aus dem dritten oder vierten Versuch der betreffenden Gruppen entnimmt:

T	K
299°	8
267°	2

also: $q = -7000$ Kal.

Diese Wärmetönung stellt nun wegen der Form unseres Ansatzes für K die Dissociationswärme der Verbindung dar; bei der Bildung derselben, genauer einer wässerigen Lösung derselben aus gelöstem Äther und gelöstem Chlorwasserstoff werden also umgekehrt $+ 7000$ Kal. entwickelt. Geht man aber von ungelöstem Äther aus, wie dies beim Schütteln reinen Äthers mit wässeriger Salzsäure der Fall ist, so addiert sich noch die Lösungswärme desselben im Betrage von $+ 5940$ Kal.; hierbei erhält man also insgesamt 13000 Kal., eine Wärmemenge von etwa der Grösse derjenigen, die bei der Neutralisation starker Säuren mit starken Basen frei wird. Der in der angedeuteten Weise ausgeführte

Versuch zeigt, dass wirklich eine starke Erhitzung stattfindet, so dass z. B. der Äther hierbei auf kurze Zeit ins Sieden geraten kann.

Hiermit ist in der Hauptsache der Versuch, die Schunckeschen Untersuchungen zu deuten, beendet. Es werde nur noch kurz auf einige anderweitige Experimentalergebnisse hingewiesen, die mit ihnen in gewissen Beziehungen stehen.

Nach Messinger und Engels zerfällt das Ätherhydrojodid beim Übergiessen mit Wasser in Äthyljodid und wässerige Jodwasserstoffsäure; dieses zuerst auffällig erscheinende Ergebnis ist wohl aber darauf zurückzuführen, dass sich zuerst Äther und Jodwasserstoff bilden, wie bei dem Hydrochlorid, worauf dann zwischen den Spaltungsprodukten die obige Reaktion eintritt, Äthyljodid sich bildet. Chlorwasserstoff wirkt bekanntlich nicht in solcher Weise auf Äther ein, wie sich ja immer Chloride schwerer gewinnen lassen als Jodide. Doch schien es nicht ausgeschlossen, dass sich eine Spur Chloräthyl vielleicht doch bilde; es wurde diese Frage daher durch einen kleinen Versuch geprüft. Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Äther wurde der Destillation unterworfen und das ätherische Destillat mit calciniertem Na_2CO_3 bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus geschüttelt, eine Behandlung, die etwa vorhandenes Chloräthyl nicht zerstören konnte. Nach nochmaliger Destillation wurde die erste Fraktion auf *Cl*-Gehalt geprüft; es wurde nämlich mittels eines Kohlensäurestromes ihr Dampf über eine glühende Kupferdrahtspirale geleitet und diese dann auf Flammenfärbung untersucht: hierbei liess sich *Cl* sehr deutlich nachweisen. Aus dem Ätherhydrochlorid konnte dieses kaum stammen, da es wegen seiner Dissociation durch das Schütteln mit Na_2CO_3 wahrscheinlich zersetzt werden musste. Daher erscheint es also nicht ausgeschlossen, dass sich wirklich in unserem Systeme, wenn auch in sehr kleiner Ausdehnung, eine Äthylchloridbildung vollzieht[1]).

Die bereits erwähnte Friedelsche Verbindung wird aus Chlorwasserstoff und Methyläther, die ja beide Gase sind, durch direkte Addition hergestellt; F. Zecchini[2]) untersuchte nun, ob sie sich auch aus den Ausgangsstoffen bilde, wenn diese in Wasser, Essigsäure oder Benzol gelöst wären. Er studierte zu diesem Zwecke mittels Gefrierpunktsbestimmung die Molekülzahlen von gemischten Lösungen des Chlorwasserstoffs und des Methyläthers, konnte aber eine Verbindungs-

[1]) Hierzu stimmt die neuerdings von J. P. Kuenen gemachte Angabe (Diese Zeitschrift **37**, 485. 1901), dass das Friedelsche Gemisch ebenfalls teilweise Umsetzung in Methylchlorid und Wasser erleidet.

[2]) Diese Zeitschr. **19**, 431 (1896).

bildung hierdurch nicht konstatieren[1]). Dieses auffällige Verhalten steht also in ausgeprägtem Gegensatz zu dem der Äthylverbindung, bei der die Reaktion sfch soiort durch die Löslichkeitsanomalie verrät.

Schliesslich seien noch einige auf die Existenz eines Salpetersäuresalzes des Äthyläthers deutende Daten mitgeteilt. Ich verdanke dieselben der Liebenswürdigkeit von Herrn E. H. Riesenfeld in Göttingen, der bereits vor einigen Jahren die betreffenden Messungen im Breslauer chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Küster angestellt hat, ohne sie aber damals zu veröffentlichen. In Übereinstimmung mit Tanret[2]) fand Riesenfeld, dass der Verteilungskoëffizient von Salpetersäure in Bezug auf Wasser und Äther, also $\frac{C_W}{C_{Ae}}$, wenn C die Konzentration der Salpetersäure bezeichnet, keine Konstante darstellt, sondern sich mit zunehmender Salpetersäurekonzentration zu Gunsten des Äthers ändert. Wenn man die Dissociation der Salpetersäure in Wasser einführte, also C_W' an Stelle von C_W setzte, blieb auffälligerweise der Gang des Verteilungskoëffizienten, nunmehr $\frac{C_W'}{C_{Ae}}$, in der angegebenen Richtung erhalten, wenn er sich auch selbstverständlich nicht mehr so stark ausprägte. Die Belegzahlen hierfür folgen; die Konzentrationen sind in Molen pro Liter gemessen; die Temperatur, die übrigens nach besonderen Versuchen das Gleichgewicht sehr wenig beeinflusst, ist die gewöhnliche.

Nr.	C_W	C_{Ae}	C_W / C_{Ae}	C'_W / C_{Ae}
1	4·98	3·43	1·45	0·873
2	2·77	1·19	2·34	0·935
3	1·77	0·354	5·01	1·40
4	0·997	0·0904	11·0	2·20
5	0·531	0·0242	21·9	3·07
6	0·233	0·00523	44·5	5·78
7	0·117	0·00211	55·6	6·67
8	0·0584	0·000558	105	10·0

Man könnte nun vielleicht zur Erklärung der vorliegenden Unregelmässigkeit die Anschauung zu Hilfe nehmen, dass im Äther ein Teil der Salpetersäure in Gestalt von Doppelmolekülen vorhanden sei, so dass

[1]) Im Einklange hiermit erklärt Kuenen, loc. cit., dass, wie wahrscheinlich auch die chemische Association bei den Gemischen von Friedel erscheinen mag, die Bildung von Flüssigkeit oberhalb des Siedepunktes des Methyläthers auch bloss von einem hohen Werte der Konstanten a_{12} der gegenseitigen Anziehung in der van der Waalschen Gleichung herrühren kann.

[2]) Referat Chemisches Centralblatt 1897, II, 13.

dann die wahre Salpetersäurekonzentration im Äther kleiner wäre als die durch Titration erhaltene. Doch vermochte Riesenfeld unter dieser Annahme keinen konstanten Verteilungskoëffizienten zu erhalten. Eine solche Polymerisation der Salpetersäure im Äther wäre auch an sich sehr auffällig, weil sogar die Karbonsäuren in ihm einfache Molekulargrösse zeigen. Stellt man sich jetzt auf den oben entwickelten Standpunkt, dass der Äther als Base fungieren kann, so lässt sich der experimentelle Befund qualitativ wenigstens ganz ungezwungen erklären. Es gilt auch hier, wie Nr. 8 zeigt, der Satz, dass die Säure einen stark zu Gunsten des Wassers liegenden Verteilungskoëffizienten besitzt. Dass dieser sich scheinbar bei höheren Konzentrationen sehr zu Gunsten des Äthers verschiebt, führt dann daher, dass sich in diesem eine Äthersalpetersäure bildet. Da diese als salzartige Verbindung sich höchst wahrscheinlich stark in die wässerige Phase verteilt, so müsste sich wohl auch hier eine Löslichkeitserhöhung des Äthers konstatieren lassen. Erst wenn diese ihrer Grösse nach bekannt wäre, könnte man in der Wasserphase die titrierte Salpetersäure in den als Salpetersäure sowie deren Ionen und in den als Äthersalz enthaltenen Teil spalten und mithin die wahre HNO_3-Konzentration im Wasser finden, die demnach kleiner als die obigen Werte C_W' wäre. Eine Berechnung der Riesenfeldschen Versuche nach diesen Gesichtspunkten ist allerdings augenblicklich noch unmöglich, da die hierzu nötigen Daten zum grössten Teil noch fehlen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist folgendes.

Chlorwasserstoff giebt mit Äthyläther eine salzartige chemische Verbindung, die sich bei Anschichtung einer Wasserphase hauptsächlich in diese begiebt.

Aus dieser als notwendig erwiesenen Auffassung experimenteller Thatsachen folgt sofort die von Schuncke studierte Erscheinung, dass Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Wasser löslicher ist als ohne dieselbe; dabei geht die Auflösung unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und auch die der van't Hoffschen Reaktionsisochore hierauf unter Annahme der Formel $Ae_4(HCl)_2$ bleibt durchaus im Einklang mit der Erfahrung, ohne dass aber dadurch die Notwendigkeit dieser Formulierung der Verbindung beweisbar ist.

Über die Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoffschen Formel[1]).

Von

Ferencz Jüttner.

Ein besonders früher viel umstrittenes Gebiet der Theorie der Lösungen stellt die Berechnung ihrer Verdünnungswärme nach der Kirchhoffschen Formel dar, sowie die damit eng verbundene Frage nach der Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes. Des Zusammenhanges wegen möge diese Beziehung durch eine kurze Ableitung der ersterwähnten Gleichung hier rekapituliert werden. Man betrachte eine Lösung, die aus 1 Mol gelöstem Stoff und x Mol Lösungsmittel besteht: dieses letztere übe hier bei der konstanten absoluten Temperatur T den Dampfdruck P aus. Nun werden aus einem Raume mit dem reinen Lösungsmittel, das dort bei derselben Temperatur den Druck P_0 (wo natürlich $P_0 > P$) ausübt, dx Mol durch isotherme Destillation bei T^0 (d. h. in reversibler Weise) in die Lösung übergeführt. Die hierbei geleistete (maximale) Arbeit stellt die Abnahme A der freien Energie bei der Verdünnung der Lösung mit dx Mol Lösungsmittel dar, während die bei der Vermischung eintretende Wärmeentwickelung — die Verdünnungswärme — die Abnahme U der Gesamtenergie des Systems ausmacht (die gleichzeitige Dilatationsarbeit ist zu vernachlässigen). Hierbei gilt also entwickelte Wärme als positiv, und diese Bezeichnungsweise ist im folgenden der Einheitlichkeit wegen auch bei Lösungswärmen angewandt worden. Bedeutet weiter $Q(x)$ die Bildungswärme der Lösung aus 1 Mol Salz und x Mol Lösungsmittel als Funktion von x (oder anders ausgedrückt: die Lösungswärme von 1 Mol Substanz bis zur „Verdünnung" x), so ist offenbar $Q(x_2) - Q(x_1)$ die Verdünnungswärme der Lösung von der Verdünnung x_1 auf die grössere x_2 durch Zusatz von $x_2 - x_1$ Molen Lösungsmittel. Im obigen Falle, wo Anfangs- und Endwert der Verdünnung x und $x + dx$ sind, ist danach die Verdünnungswärme $dQ(x) = \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx$, und es gilt nun die Gleichung:

---

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 56.

$$U = \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx. \tag{1}$$

Die Änderung der freien Energie A berechnet sich folgendermassen als Funktion der Dampfdrucke P und P_0: Zuerst werden aus dem reinen Lösungsmittel dx Mol unter dem konstanten Druck P_0 isotherm verdampft; die hierbei geleistete Arbeit ist:

$$dx \,.\, P_0 V_0 = dx \,.\, RT.$$

Dann werden diese dx Mol isotherm auf den niederen Druck P der Lösung ausgedehnt und leisten die Arbeit:

$$dx \,.\, RT \ln \frac{P_0}{P};$$

ihre hierauf erfolgende Kondensation in der Lösung unter dem konstanten Druck P_0 liefert endlich den Arbeitsanteil:

$$-dx \,.\, PV = -dx \,.\, RT.$$

Also in Summa:

$$A = dx \,.\, RT \ln \frac{P_0}{P}. \tag{2}$$

Die Gleichung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, die U als Funktion von A ausdrückt — beide Energiegrössen auf einen bei T^0 isotherm sich abspielenden Vorgang bezogen:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \tag{3}$$

gestattet nun, unter Berücksichtigung von (1) und (2) die Verdünnungswärme bei T^0 als Funktion von P und P_0 darzustellen. Da:

$$\frac{dA}{dT} = dx . RT \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} + dx \,.\, R \ln \frac{P_0}{P}$$

ist, erhält man sofort:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} \cdot dx = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} \cdot dx,$$

oder:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}. \tag{4}$$

Gleichung (4) ist die von Kirchhoff[1]) aufgestellte und nach ihm benannte Formel. Sie giebt — wegen der Division durch dx — die beim Hinzufügen von ein Mol Lösungsmittel zu der Lösung von der

[1]) Pogg. Ann. **103**, 177.

Verdünnung x zu erhaltende Verdünnungswärme, natürlich aber unter der Voraussetzung, dass sich hierbei x nicht ändert, was etwa durch Verwendung einer unendlich grossen Menge Lösung ermöglicht wird. Die eigentliche Bedeutung von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ würde aber, da es immer endlich ist und einen Differentialquotienten, kein Differential darstellt, wohl besser getroffen werden, wenn man es als die Änderungsgeschwindigkeit der Mischungs- (resp. Lösungs-)wärme $Q(x)$ und damit auch der integralen Verdünnungswärme $Q(x) - Q(a)$ mit x ansähe, die erst durch Multiplikation mit einer Stoffmenge dx verdünnender Flüssigkeit zu einer wirklichen Wärmemenge dQ, der „differentialen Verdünnungswärme", wird; hiermit stimmt völlig die obige Einführung der Begriffe. Selbstverständlich ist die Verdünnungswärme auch direkt proportional der Menge des gelösten Stoffes; in Gleichung (4) ist zufolge der Ableitung immer die Wärme pro ein Mol gelösten Stoffes gemeint. Die integrale Verdünnungswärme bei der Verdünnung von x_1 auf x_2, wo $x_2 > x_1$, ergiebt sich aus Gleichung (4) sofort durch Integration nach x:

$$\Big[Q(x)\Big]_{x_1}^{x_2} = -RT^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} dx. \tag{5}$$

Die Kirchhoffsche Formel (4) zeigt nun, dass für die Existenz einer Verdünnungswärme bei einem beliebigen x notwendig ist, dass sich das zugehörige $\ln \frac{P_0}{P}$, also auch $\frac{P_0}{P}$ oder die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{P_0 - P}{P}$ mit T ändere. Das v. Babosche Gesetz (1857) behauptet aber gerade, dass für alle Lösungen $\frac{P_0}{P}$ von der Temperatur unabhängig sei. Danach dürften sie also keine Verdünnungswärme besitzen; thatsächlich ist eine solche aber nicht nur bei konzentrierten Lösungen vorhanden, sondern selbst bei ziemlich verdünnten. So stellte z. B. v. Stackelberg[1]) fest, dass die Lösungswärmen von einem Mol Substanz in „viel Wasser", d. h. in 200 Mol H_2O, sich von der extrapolierten Lösungswärme in unendlich viel Wasser bei den meisten Salzen noch um 5—15 % unterscheiden, dass die ca. $^1/_4$-norm. Lösungen also noch eine beträchtliche Verdünnungswärme besitzen (man vergleiche die Tabelle auf S. 95). Es ist dies wohl auch nicht wunderbar, wenn man gemäss der von Abegg[2]) geäusserten Anschauung den Vorgang der Lösung eines Körpers in einem Lösungsmittel nicht, wie sonst üb-

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 533 (1898).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 677 (1901).

ich, als einen physikalischen auffasst, sondern als eine chemische Verbindung zwischen beiden Stoffen, deren Gleichgewicht durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt wird, in das das Lösungsmittel mit konstanter aktiver Masse eintritt. Die Zufügung von Lösungsmittel bewirkt daher nur eine Vergrösserung des Reaktionsraumes; da aber das Gleichgewicht eines Systems im allgemeinen vom Volum abhängig ist, so wird hierdurch eine chemische Verschiebung eingeleitet, die sich durch eine Wärmetönung, die Verdünnungswärme, verrät. Da sich also die Verdünnungswärmen auf Grund dieser Betrachtungsweise wie auch der Erfahrung als ganz allgemeine Erscheinungen erweisen, so kann notwendig das v. Babosche Gesetz kein wirklich „exaktes" Naturgesetz sein, als das es seine Anhänger zu den verschiedensten Zeiten immer wieder ausgaben. Doch ersieht man aus der eigentümlichen Form der Kirchhoffschen Gleichung sofort, dass eine sehr kleine Änderung von $\ln \frac{P_0}{P}$ mit T wegen der zur Berechnung nötigen Multiplikation mit dem beträchtlichen doppelten Quadrat der absoluten Temperatur (für Zimmertemperatur also mit $2 . 90000 = 180000$) schon genügt, um der Verdünnungswärme einen merklichen Betrag zu verleihen. Über den Sinn derselben giebt hierbei Auskunft die leicht verständliche Regel, dass ein Wachsen von $\ln \frac{P_0}{P}$ mit T einer negativen, ein Abnehmen einer positiven Wärme entspricht.

Die experimentelle Bestätigung der Kirchhoffschen Gleichung an einzelnen Beispielen ist nur schwierig zu erbringen und daher noch nicht sehr weit gediehen; es soll in folgender Arbeit ein Beitrag zu derselben gegeben werden. Vorher aber sei es mir gestattet, einen historischen Überblick über das bisher hinsichtlich der Verifizierung der Formel Versuchte und Geleistete zu geben, da die Litteratur hierüber ganz zerstreut ist und sich auf einen grossen Zeitraum erstreckt. Bald nach Veröffentlichung seiner Gleichung suchte Kirchhoff[1]) sie selbst an wässerigen Schwefelsäurelösungen zu prüfen. Die Dampfdrucke von solchen waren nämlich von Regnault gemessen worden und die zugehörigen Verdünnungswärmen von Thomson, aus dessen Interpolationsformel sich $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ unmittelbar ergab. Kirchhoff benutzte die nach T integrierte Gestalt seiner Formel:

$$\ln \frac{P_0}{P} = C(x) + \frac{1}{RT} \frac{\partial Q(x)}{\partial x}, \tag{6}$$

[1]) Pogg. Ann. **104**, 612 (1858).

wie man sie unter der hier gut stimmenden Annahme der Konstanz von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ gegen T erhält[1]; $C(x)$ stellt eine Integrationskonstante dar, die aber natürlich noch von x abhängt. Diese wurde nun bei den verschiedenen Lösungen aus dem Werte von P bei einer Temperatur (der höchsten) nach Gleichung (6) berechnet, indem gleichzeitig Regnaults Messungen von P_0 (d. i. der Druck reinen Wassers) hinzugezogen wurden; dann liessen sich die Werte von P für beliebige andere (bis 40° tiefere) Temperaturen theoretisch ermitteln, um mit den von Regnault gemessenen verglichen zu werden. Die Übereinstimmung erwies sich im allgemeinen als recht mittelmässig: die berechneten Zahlen sind durchweg kleiner als die gemessenen.

R. v. Helmholtz[2]) zeigte später, dass thatsächlich Regnaults Werte sämtlich zu hoch bestimmt sind; dieser hatte nämlich den Druck der H_2SO_4 und eine schwache Luftspannung durchgehends mitgemessen, was bei höheren Temperaturen sehr wenig, bei niederen aber prozentisch stark ins Gewicht fällt, weil hier die ganzen Tensionen sehr klein sind. Kirchhoff glaubte, die Schuld an der schlechten Übereinstimmung darauf schieben zu müssen, dass Wasserdampf zwischen 0 und 50° nicht mehr völlig als ideales Gas anzusehen sei. Doch bald sollte es um die experimentelle Bestätigung der Theorie weit schlimmer stehen. Denn im selben Jahre griff Wüllner[3]) sie auf Grund eigener Spannkraftsmessungen an wässerigen Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen an. Zwar konstatierte er, dass im allgemeinen das v. Babosche Gesetz bei ihnen nicht streng gültig sei; doch stimmte in den meisten Fällen nicht einmal qualitativ die Richtung dieser Abweichungen mit dem Sinn der Verdünnungswärme überein. Dies letztere kann man, wie Wüllner weiter bemerkt, auch von einer Anzahl Serien der Regnaultschen Dampfdruckmessungen an H_2SO_4-Lösungen aussagen, und zwar tritt es für einige Konzentrationen in sehr auffälliger Weise zu Tage. — Der Grund liegt, wie wir heute wissen, in der oben besprochenen Ungenauigkeit der Messmethode. Wüllner dagegen fasste den Sachverhalt zu Ungunsten der Theorie auf, und legte dann für die nun recht seltsame Erscheinung, dass trotz des erwähnten prinzipiellen Widerspruchs die Rechnung Kirchhoffs zu einer leidlichen Anpassung an

[1]) Die Änderung der gesamten Wärmekapazität einer konzentrierten H_2SO_4-Lösung und verdünnenden Wassers durch die Vermischung, die nach dem 1. Hauptsatz die Temperaturvariation der Verdünnungswärme ausmacht, ist, wie Kirchhoff zeigt, fast Null.

[2]) Wied. Ann. **27**, 542 (1886). [3]) Pogg. Ann. **105**, 478 (1858).

das Experiment führte, die Ursache dar. Dieselbe liegt darin, dass die empirische Bestimmung der Konstanten $C(x)$ den Hauptanteil an der Übereinstimmung ausmacht; die Verdünnungswärme bedingt — ähnlich wie dies schon bei Gleichung (4) besprochen — nur eine kleine Korrektion. Diese fällt bei der in Rede stehenden Rechnung wenig ins Gewicht, da das in Betracht gezogene Temperaturintervall nur klein ist; ferner sind die Spannkräfte bei den niederen Temperaturen, auf die Kirchhoff sie überträgt, viel ungenauer bestimmbar als bei den höheren. Durch diese Entgegnung, die den Zeitgenossen zweifellos sehr treffend erscheinen musste, schien nun die Kirchhoffsche Theorie zurückgewiesen, und Wüllner sprach die Vermutung aus, dass die Formel einer Verbesserung bedürfe: er wollte bei der Verdünnung noch die Molekulararbeit, die sich in der Dilatation verrät, zu der Wärmeentwickelung angerechnet wissen, obwohl jene nur eine kleine Korrektionsgrösse ergäbe.

Da man an der Genauigkeit der Dampfdruckmessungen, auf denen die Wüllnersche Kritik beruhte, damals nicht zweifelte, galt jetzt die Streitfrage lange für abgethan. Erst 1879 nahm Pauchon[1]) für einige Salze die Tensionsmessungen mit verbesserten Methoden wieder auf und stellte Abweichungen vom v. Baboschen Gesetze fest, die qualitativ, d. h. der Richtung nach, mit der Kirchhoffschen Formel stimmten. Auch theoretisch wurde diese bald darauf wieder gestützt, indem 1882 H. v. Helmholtz[2]) sie in moderner Gewandung unter Benutzung des Begriffs der freien Energie wieder ableitete. 1884 beschäftigte sich dann Tammann[3]) wieder experimentell mit ihr: seine bei verschiedenen Temperaturen nach der Barometermethode ausgeführten Messungen der relativen Dampfdruckerniedrigung von Salzlösungen ergeben, dass die Änderung derselben mit der Temperatur bei 11 Salzen mit dem Sinn der Verdünnungswärmen stimmt, aber bei 26 nicht. Doch lässt der maximale Fehler von 2 mm Hg die Depression, die meist höchstens 100—150 mm beträgt, noch sehr unsicher erscheinen. Tammann dagegen sucht mittels der Hydrattheorie Übereinstimmung zu schaffen.

1885 greift, von v. Helmholtz veranlasst, L. Arons[4]) das Problem an. Er ist der erste, der eine wirkliche Berechnung von Verdünnungswärmen versuchte. Er führte eine solche zuerst für $NaNO_3$ nach der nach x integrierten Form (5) aus, indem er hierzu die Wüllnerschen Messungen, resp. Interpolationsformeln benutzte, die bei dem erwähnten Salz wenig-

[1]) Compt. rend. **89**, 18 (1879).
[2]) Berliner Monatsberichte, Juli 1882, 496 oder Ges. Abhandl. **2**, 987.
[3]) Wied. Ann. **24**, 523 (1884). [4]) Wied. Ann. **25**, 408 (1885).

stens dem Sinne nach mit der Theorie übereinstimmen. Die Konfrontation mit den Thomsenschen Messungen ergab jedoch, dass die berechneten Werte von $^1/_{10}$ bis $^1/_3$ der beobachteten Grössen variierten. Dieses Resultat kann man wohl als eine einfache Folge der Ungenauigkeit der Wüllnerschen Zahlen verstehen. Arons jedoch sah hier prinzipielle Schwierigkeiten; in diesem Glauben wurde er durch seine ebenfalls auf Grund der Wüllnerschen Messungen gewonnene Ansicht bestärkt, dass das v. Babosche Gesetz für gewisse Lösungen mit Verdünnungswärme streng gültig sei, was ja mit der Kirchhoffschen Gleichung völlig unvereinbar ist. Daher führte er auf Helmholtz' Rat in die Ableitung derselben an Stelle der Gasgesetze die Claussiussche[1]) Zustandsgleichung des Wasserdampfes ein. Die so entstandene recht komplizierte Formel hat dann allerdings die Eigenschaft, dem v. Baboschen Gesetz nicht mehr direkt zu widersprechen. Mittels derselben berechnet Arons dann für $NaCl$-Lösungen auf Grund der Wüllnerschen Messungen, die hier durch eine dem v. Baboschen Gesetz entsprechende Interpolationsformel von der Gestalt $\frac{P_0}{P} = c$ dargestellt werden, die integralen Verdünnungswärmen. Die auf dieser recht sonderbaren Grundlage — Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes — erhaltenen Zahlen schwanken von dem $^1/_2$-fachen bis zu dem 100-fachen der gemessenen Grössen: sie sind offenbar nur willkürliche Funktionen der Versuchsfehler und ganz rohe Näherungswerte für die nach Kirchhoff folgende Zahl Null. Arons dagegen kommt zu dem Schlusse, dass man auf eine „wesentlich andere Gestalt, sei es der Clausiusschen Formel, sei es des Wüllnerschen Gesetzes“ schliessen müsse.

1886 beschäftigte sich R. v. Helmholtz[2]) mit dem in Rede stehenden Probleme. Er betont die theoretische Sicherheit des Kirchhoffschen Satzes und weist nachdrücklich darauf hin, dass die Ungenauigkeit der Gasgesetze nicht die Ursache des völligen Mangels an quantitativer Übereinstimmung sein könne, dass dieselbe vielmehr in der Unsicherheit der Wüllnerschen Dampfdrucke zu suchen sei: die Differenz zweier Spannkräfte, die wenigstens in niederer Temperatur sehr klein sind, ist aber für direkte Messungen eine sehr diffizile Grösse. Er schlägt daher einen ganz anderen Weg ein; die Grösse der adiabatischen Druckänderung, die nötig ist, um Nebel aus feuchter Luft niederzuschlagen, liefert nämlich direkt das Verhältnis des Druckes des vorhandenen zu dem des bei derselben Temperatur gesättigten Wasserdampfes, also $\frac{P}{P_0}$. Nach dieser Methode

[1]) Wied. Ann. **14**, 703 (1881). [2]) Wied. Ann. **27**, 542 (1886).

untersuchte er Lösungen von H_2SO_4 in zwei Konzentrationen bei einer Reihe Temperaturen zwischen 0 und 50°; $\frac{P}{P_0} = \frac{1}{\frac{P_0}{P}}$ nimmt in diesem Intervalle stetig von 0·8262 bis auf 0·8327 zu, was zu der positiven Verdünnungswärme passt; bei Regnault hat man bei denselben Lösungen ein fortwährendes Schwanken von $\frac{P}{P_0}$ zwischen Zu- und Abnehmen (worauf ein Teil der Wüllnerschen Kritik basierte, vergleiche Seite 32). Doch da die Erniedrigungen $P_0 - P$ zwischen 3 und 26 mm liegen, mussten also für eine Berechnung der Verdünnungswärmen die 0·01 mm *Hg* richtig bestimmt sein, was direkt kaum möglich. Auch bei *NaCl* stimmten Helmholtz' Drucke qualitativ mit der Theorie, im Gegensatz zu Tammann, der eine entgegengesetzte Veränderlichkeit von $\frac{P_0}{P}$ beobachtete, und zu Wüllner, der $\frac{P_0}{P}$ als nach Babo konstant angiebt (worauf ja die Aronssche Berechnung sich gründete, vergl. S. 34).

Ebenfalls 1886 glaubte Nicol[1]) auch seinerseits, auf Grund von Dampfspannungsmessungen Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz konstatieren zu können. So schien die Lage für das Kirchhoffsche Gesetz ziemlich günstig; doch sollte dies nicht lange so bleiben. Denn 1887 machte Emden[2]) darauf aufmerksam, dass über den Sinn der Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz für die einzelnen Salze ganz verschiedene Angaben vorliegen, und seine eigenen ausführlichen Messungen bringen ihn zu dem Ergebnis, dass für die von ihm untersuchten Salze das v. Babosche Gesetz zwischen 20 und 95° innerhalb der Versuchsfehler unbedingt gültig sei. Für ätherische Lösungen sprach schon 1886 Raoult[3]) auf Grund von Dampfspannungsmessungen innerhalb eines Intervalles von 20° dasselbe aus.

Doch nicht lange blieben diese Resultate unangefochten. Die Dampftensionen wässeriger Lösungen studierte Tammann[4]) 1887 sehr eingehend bei 100°; er machte auf die vielen Fehlerquellen der barometrischen Methode aufmerksam und verbesserte dieselbe so weit, dass der Fehler nach seiner Angabe 0·5 mm nicht überschreitet. Durch Kombination mit Beobachtungen bei anderen Temperaturen (besonders Gefrierpunktsbestimmungen von De Coppet und Rüdorff) findet er Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz, die er graphisch konsta-

[1]) Phil. Mag. **22**, 502 (1886). [2]) Wied. Ann. **31**. **145** (1887).
[3]) Compt. rend. **103**, **1125**; diese Zeitschr. **2**, **369** (1888).
[4]) Mém. Acad. Pétersbourg **35**, Nr. 9 (1887).

tiert, indem er die relativen Erniedrigungen (genauer die Quotienten $\left(\frac{\text{Erniedrigung}}{\text{Konzentration}}\right)$ als Funktion der Konzentration aufträgt; die auf verschiedene Temperaturen bezüglichen Kurven ordnen sich dann (fast immer vollständig) über oder untereinander, indem sich hierbei kleine Beobachtungsfehler leichter ausgleichen. Die Lage der (meist auf die Siedetemperatur und Gefriertemperatur bezogenen) Kurven zu einander erwies sich bei 50 Salzen als mit der Kirchhoffschen Formel stimmend; nur vier Ausnahmen schienen vorzuliegen. Im übrigen ist diese Arbeit dadurch sehr wertvoll, dass sich in ihr überhaupt das ganze bis damals vorhandene Material über die Kirchhoffsche Theorie der Verdünnungswärmen zusammengefasst und verarbeitet findet. 1889 verteidigt dann Tammann[1]) seinen Standpunkt und seine Resultate ausdrücklich gegen die oben erwähnten Untersuchungen von Raoult und Emden. Des ersteren Zahlen ergeben, wie er darlegt, in einigen Fällen deutlich eine Übereinstimmung mit dem Kirchhoffschen Satze: ätherische Lösungen von Perchloräthan und Benzoësäure zeigen mit steigender Temperatur zwischen 0 und 20° eine Abnahme von $\frac{P}{P_0}$ um 1 %, und beide Lösungen bilden sich der Theorie entsprechend unter Wärmeabsorption. Emdens Beobachtungen dagegen zeigen in höherer Temperatur starke einseitige Versuchsfehler auf, wie Tammann ausführlich nachweist und begründet. Daher hält er seinen Beweis für die qualitative Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes völlig aufrecht. Emdens[2]) Entgegnung vermag die Behauptungen Tammanns nicht zu widerlegen.

Um dieselbe Zeit etwa, 1888, gab Duhem[3]) eine neue Ableitung der Kirchhoffschen Formel auf Grund der Theorie des thermodynamischen Potentials, indem er eingehend zeigte, dass eine durch das Verdünnen eingeleitete Reaktion (Hydratation, Dissociation) sie durchaus nicht beeinflusse; die Änderungen der Gesamtenergie (Dissociationswärme etc.), die hierdurch hervorgerufen werden, verschmelzen eben alle in die eine beobachtete Verdünnungswärme.

1891 untersuchte Dieterici[4]) bei 0° die Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen nach einer kalorimetrischen Methode, die die bis dahin noch nie erlangte Genauigkeit von 0·003 mm Quecksilber gewährleisten sollte. Auf Grund einer Vergleichung seiner Zahlen mit den Tammannschen auf 100° bezüglichen behauptete er nun die strenge Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes und konstatierte einen

[1]) Wied. Ann. **36**, 692 (1889).
[2]) Wied. Ann. **38**, 447 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 568 (1888).
[4]) Wied. Ann. **42**, 513 (1891).

Widerspruch mit der Kirchhoffschen Gleichung. Doch berichtigte Dieterici[1]) bald darauf selbst seine auf dieser Experimentalarbeit fussenden Schlüsse. Er wandte die Kirchhoffschen Überlegungen auf den Fall gesättigter Lösungen zur Berechnung ihrer Bildungswärme an, wobei sich allerdings ihr Charakter erheblich ändert, z. B. durch Eintreten des Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit. Aus der Differenz zwischen den unter Annahme der Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes gefundenen Lösungswärmen zu gesättigter Lösung und den wirklich beobachteten, die etwa 15—30 % ausmacht, ermittelt sich dann zahlenmässig die Abweichung von dem erwähnten Gesetz. Dieterici konstatierte so, dass das Verhältnis $\frac{P_0}{P}$ bei wässerigen Lösungen im Temperaturintervall von 0—100° sich höchstens um 2 % ändert. Diese Änderungen sind nun für die Berechnung der Verdünnungswärmen die Grundlage; da hierfür Dietericis Messungen viel zu ungenau sind, unterliess er eine solche Rechnung ganz.

Im selben Jahre, 1892, jedoch glückte den beiden Forschern Th. Ewan und W. R. Ormandy[2]) die Bewältigung der Aufgabe. Sie ermittelten die Dampfdrucke der wässerigen Lösungen durch Bestimmung des Taupunktes der mit ihnen in Berührung stehenden feuchten Luft und die Benutzung der Regnaultschen Messungen. In dieser Weise untersuchten sie (ausser einigen $NaCl$-Lösungen vor allem) eine grosse Zahl $CuCl_2$-Lösungen bei 14·5, 16, 18 und 21°. Auf graphischem Wege wurden die wahrscheinlichsten Werte der Dampfdrucke bei drei Konzentrationen für die genannten vier Temperaturen ermittelt; ausserdem wurde noch der Wert bei der Gefriertemperatur (ca. —2°, —4°, —10°) hinzugenommen, den man aus dieser mit Benutzung der Dampfdruckmessungen für Eis von Ramsay und Young erhielt. Um nun die Kirchhoffsche Gleichung in der Gestalt:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -RT^2\left\{\frac{d}{dT}\ln P_0 - \frac{\partial}{\partial T}\ln P\right\} \tag{7}$$

anzuwenden, wurden die Dampfdrucke P einer jeden der drei Lösungen bei den genannten Temperaturen t als Funktion von $t = T - 273$ in Magnusscher Weise dargestellt:

$$P = a\,.\,10^{\frac{bt}{c+t}};$$

für die Abhängigkeit der Dampfdrucke P_0 des reinen Wassers von t wurden die Regnaultschen Messungen benutzt. Die Werte von $\frac{\partial Q}{\partial x}$

[1]) Wied. Ann. **45**, 207 (1892). [2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 769 (1892).

wurden für $t = 18^0$ berechnet, da sich hierauf die Thomsenschen Wärmen beziehen. Die Ergebnisse sind:

β = g $CuCl_2$ in 1 g H_2O	$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ ber. (*E.* und *O.*)	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ gef. (*Th.*)
0·05	— 0·000065	0·61	0·22
0·1	129	1·21	0·78
0·2	313	2·94	2·48

Die Übereinstimmung ist völlig ausreichend; in der That lässt eine umgekehrte Berechnung der P mittels der Thomsenschen $\frac{\partial Q}{\partial x}$ nur Fehler von 0·01 mm *Hg* übrig. Die Tabelle der beiden englischen Forscher wurde hier wiedergegeben, weil sie bis auf die Gegenwart das einzige Beispiel der wirklich gelungenen quantitativen Berechnung einer Verdünnungswärme nach der Kirchhoffschen Formel (in ihrer reinen Gestalt) darstellt, das die Litteratur seit 1858 aufzuweisen hat.

In neuerer Zeit ist die Kirchhoffsche Gleichung öfter in mehr beiläufiger Weise benutzt worden. So wandte sie Dieterici[1]) an, um die aus der Gefriertemperatur berechnete und auf sie bezügliche osmotische Arbeit konzentrierter Lösungen $A = RT \ln \frac{P_0}{P}$ (vgl. Gleich. 2) auf die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels zu reduzieren. Die Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Dampfdruckarbeiten bei dieser Temperatur erwies sich bei $NaCl$, KCl, $CaCl_2$ — Depressionen bis zu 21°, resp. 12°, resp. 48° — als gut[2]).

Gleichzeitig mit Dieterici gab Th. Ewan[3]) dieselbe Anwendung, indem er auch noch die Veränderlichkeit der Verdünnungswärme mit der Temperatur in seiner Formel berücksichtigte; bei H_2SO_4-Lösungen — Depressionen bis zu 60° — konnte er ebenfalls eine glänzende Übereinstimmung nachweisen. In neuester Zeit hat Ewan[4]) seine die konzentrierten Lösungen betreffenden Anschauungen, deren eine Grundlage die Kirchhoffsche Gleichung bildet, noch weiter ausgeführt und an Rohrzucker verifiziert.

Am Schlusse dieser geschichtlichen Übersicht sei noch auf die Referate von Ostwald in der Zeitschrift f. physik. Chemie über Arbeiten aus dem besprochenen Gebiete hingewiesen, die durch ihr autoritatives

[1]) Wied. Ann. **52**, 263 (1894).

[2]) Vergl. die sehr durchsichtige kurze Wiedergabe in Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.), 161, wo auch die Übereinstimmung bei *KCl* auf Grund der guten Roloffschen Gefrierpunktsmessungen gezeigt ist.

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 409 (1894). [4]) Diese Zeitschr. **31**, 22 (1899).

Urteil sicherlich auch viel zur Klärung der Frage beigetragen haben, sowie auf die sehr knappe und inhaltsreiche Darstellung der Sachlage in Nernsts Theoretischer Chemie[1]).

Da nach dem Voraufgegangenen die quantitative Anwendung der Kirchhoffschen Formel zur Berechnung von Verdünnungswärmen nur einmal glückte, so ist es einigermassen erklärlich, wenn auch neuerdings noch Zweifel und absprechende oder unberechtigte Urteile laut werden. So äusserte sich z. B. Grätz 1896 in Winkelmanns Handbuch der Physik[2]) in folgender, durch die obige Darstellung wohl widerlegten Weise: „Die Gleichung entspricht der Erfahrung nicht besonders; der Grund ist bisher unbekannt.“ Herr Prof. Abegg regte mich daher zu der Frage an, ob es sich vielleicht ermöglichen liesse, die in Rede stehende Formel in anderer Weise als bisher, nämlich nur auf Grund von Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen ohne Zuziehung von Dampfdrucken, qualitativ oder gar quantitativ zur Berechnung der Wärmen zu benutzen, und dies soll im folgenden versucht werden. Zugleich sei es mir vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine liebenswürdige Unterstützung mit vielen Ratschlägen bei der Behandlung dieser Aufgabe meinen herzlichen Dank abzustatten.

Die Verwendung von Gefrierpunktsbestimmungen für unser Problem ist nicht neu; doch erst seit Nernsts und Abeggs grundlegender Arbeit (1894) stehen hier auf bis $10^{-4\,0}$ genaue Messungen zu Gebote. Berücksichtigt man nun, dass einer wässerigen Normallösung eines Nichtelektrolyten die grosse Gefrierpunktsdepression von 1.84^0, dagegen die kleine Dampfdruckverminderung bei 0^0 von 0·0832 mm (nach Dietericis[3]) Angabe), mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0·001 mm bei den genauesten Dietericischen Messungen, entspricht, so muss man ohne weiteres der ersteren Messmethode den Vorrang zuerkennen (vgl. auch die ausführliche Kritik von Abegg[4])). Die Behauptung von Smits[5]), die Fehlergrenze auf 0·00024 mm Hg herabgesetzt zu haben, scheint auf Täuschung zu beruhen (vgl. später). Siedepunktsänderungen lassen sich seit 1889 mit dem Beckmannschen Apparat recht genau bestimmen. Tammanns Dampfspannungsmessungen bei 100^0 haben einen Fehler von $\pm$ 0·5 mm; dieses würde einer Unsicherheit in der Siedepunktsbestimmung von $\pm$ 0.020^0 entsprechen, die wohl im normalen Falle nicht im entferntesten erreicht wird. 1900 machte nun Smits[5]) auch Präzisionssiedepunktsmessungen möglich, indem er die sehr störende Schwankung des Atmosphärendrucks durch die Benutzung eines Manostaten eliminierte. So

[1]) (2. Aufl.) S. 117. [2]) II, 2, 515. [3]) Wied. Ann. **62**, 616 (1897).
[4]) Wied. Ann. **64**, 486 (1898). [5]) Proc. Roy. Ac. Amsterdam 1900.

scheint jetzt die Siedepunktserhöhung einer Lösung mit einem Fehler von höchstens $\pm 0{\cdot}0015^0$ bestimmbar; die Genauigkeit der Tammannschen Messungen ist hiermit also vielmal übertroffen. Die beabsichtigte Behandlungsweise des Kirchhoffschen Gesetzes dürfte daher hinsichtlich der Sicherheit der experimentellen Grundlagen recht günstig erscheinen.

Die der Untersuchung zu Grunde gelegten Messungen wurden zum grössten Teil der Litteratur entnommen, die ich überhaupt möglichst vollständig auszunützen suchte. Doch war das gefundene Material durchaus nicht so umfangreich, wie man bei der Zahl der einschlägigen Arbeit hätte meinen sollen. Die Gefrierpunktsbestimmungen verschiedener Autoren bearbeiteten häufig dieselben Körper und bezogen sich oft — weil ganz andere Zwecke verfolgend — nur auf sehr verdünnte Lösungen; diese konnten aber nicht berücksichtigt werden, da die ihnen korrespondierenden Siedepunktsbestimmungen ja ganz ungenau wären. Im übrigen wurden hier, wofern mehrere vorlagen, natürlich immer die am einwandsfreiesten erscheinenden Messungen verwandt. Brauchbare Siedepunktsangaben waren überhaupt nicht in grosser Anzahl vorhanden, und gar gering erwies sich die Zahl derer, die sich auf Körper bezogen, deren zugehörige Gefrierpunktsdepressionen bekannt waren. Aus diesem letzteren Grunde war auch die Anzahl der Lösungsmittel beschränkt, die in Betracht kommen konnten: Äther, Alkohol etc. fielen fort; es blieben nur Wasser, Benzol und Eisessig. Einige Siedepunktsbestimmungen an wässerigen konzentrierten Lösungen rühren von mir selbst her; sie wurden mit dem verbesserten Beckmann-Apparat ausgeführt. Die Konzentration wurde wegen des im Kühler etc. zurückbleibenden Wassers empirisch korrigiert; die Erhöhungen dT in den Tabellen geben aber die in Bezug auf abgetrennte Hg-Masse und herausragenden Faden unkorrigierte Thermometerablesung; die Korrektion hierfür wurde erst bei der Berechnung der $\ln \frac{P_0}{P}$ durch Multiplikation mit 1·030 vorgenommen (nach Grützmacher[1]). Die zur Vergleichung nötigen Verdünnungswärmen wurden auch aus der Litteratur entnommen: für einige Substanzen habe ich solche in angenäherter Weise nach dem Verfahren von Nernst[2]) bestimmt.

Was nun die Art der Berechnung, und zwar zuerst den Übergang von der Siedepunktserhöhung dT zu der Dampfdruckerniedrigung $\ln \frac{P_0}{P}$ anbelangt, so braucht man nur in einer Tabelle der Siedetemperaturen

[1]) Mitgeteilt bei Beckmann, diese Zeitschr. **21**, 253 (1896).

[2]) Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 550; an Stelle des Probiercylinders befand sich eine ca. 70 ccm fassende dünnwandige Glaskugel.

des Lösungsmittels bei verschiedenen Drucken die Temperatur T für $P = 760$ mm aufzusuchen und dann den zu $T + dT$ gehörenden Druck P_0; damit ergiebt sich $\ln \frac{P_0}{P} = \log \frac{P_0}{P} \cdot \ln 10$. Diese Methode hat gegenüber der Berechnung mittels der Clausiusschen Gleichung den Vorzug, dass man keine unbewiesenen und oft falschen Annahmen braucht (wie z. B. dass der Dampf des Lösungsmittels bei dessen Siedetemperatur den Gasgesetzen gehorche, was bei Wasser und Benzol mit einigen Prozenten, bei Eisessig mit ca. 60 % Fehler zutrifft). Für Wasser als Lösungsmittel liess sich die von Landolt und Börnstein ausführlich mitgeteilte Tabelle der Regnaultschen Messungen gut verwerten. Für Benzol wurden einige Dampfdruckwerte nach den ebendort angegebenen Messungen Youngs (1889) (mit Berücksichtigung der höheren Differenzen natürlich) interpoliert, für Eisessig nach den Messungen Ramsays und Youngs (1886) aus ihrer Interpolationsformel[1]) berechnet, und dann für beide Substanzen die Proportionalitätsfaktoren γ zwischen $\ln \frac{P_0}{P}$ und dT in der Nähe des Siedepunktes 80·1°, resp. 118·1°, soweit erforderlich, ermittelt (so dass also: $\ln \frac{P_0}{P} = \gamma . dT$ ist):

Benzol, Siedetemp.		Eisessig, Siedetemp.	
dT	γ	dT	γ
0	0·03087	0	0·03062
1	0·03079	1	0·03059
2	0·03071	2	0·03054
		3	0·03046

Schwieriger ist bekanntlich die Ermittelung der Dampfdruckerniedrigung $\ln \frac{P_0}{P}$ einer Lösung aus ihrer Gefrierpunktserniedrigung. Man kann zwar auch hier direkt vorgehen: der Dampfdruck P der Lösung bei ihrer Gefriertemperatur ist ja gleich dem von Eis bei derselben Temperatur; ausserdem müsste man den Dampfdruck P_0 reinen Lösungsmittels in unterkühltem Zustande für die Gefriertemperatur der Lösung kennen; dann hätte man $\ln \frac{P_0}{P}$. Zwar sind z. B. für Wasser von Fischer und später Juhlin, für Benzol von Ferche die Drucke des festen Stoffes und der unterkühlten Flüssigkeit gemessen worden; doch ist ihre hier Ausschlag gebende Differenz begreiflicherweise sehr unsicher. Empfehlenswerter ist daher jedenfalls die Berechnung von $\ln \frac{P_0}{P}$ auf Grund der Clausiusschen Gleichung, wie sie Guldberg[2])

[1]) Ihre Konstanten wurden aus Winkelmanns Handbuch der Physik II, 2 entnommen. [2]) Forh. Vidensk.-Selsk. Christiania 1870.

schon 1870 lehrte. Ist nämlich T der Gefrierpunkt der Lösung, λ die molekulare Verdampfungswärme und p der Dampfdruck des unterkühlten Lösungsmittels bei T^0, σ die molekulare Sublimationswärme und p_1 der Dampfdruck des Eises bei T^0, so kann man für beide Zustände die Gleichung von Clausius ansetzen und in ihr gleich die Gasgesetze einführen (was für Wasserdampf von 0° von Dieterici ausdrücklich experimentell als zulässig erwiesen):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \quad \frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{\sigma}{RT^2},$$

wo $R = 1{\cdot}991$; mithin durch Subtraktion und wegen $\sigma - \lambda = \varrho$, wo ϱ die molekulare Schmelzwärme des Eises bei T^0 ist:

$$\frac{d \ln \frac{p}{p_1}}{dT} = -\frac{\varrho}{RT^2};$$

also, da $\ln \frac{p}{p_1} = \ln \frac{P_0}{P}$ ist:

$$\ln \frac{P_0}{P} = -\frac{1}{R} \int \frac{\varrho}{T^2}\, dT + C;$$

oder, wenn man berücksichtigt, dass für den Gefrierpunkt T_0 des reinen Lösungsmittels die linke Seite Null ist, ferner $\varrho = Mw$ einführt, wo w die gewöhnliche Schmelzwärme und M das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{M}{R} \int_T^{T_0} \frac{w}{T^2}\, dT,$$

w hat als Temperaturfunktion angenähert die Form:

$$w = w_0 + a(t - t_0),$$

wo t und t_0 die Temperaturen T und T_0 in gewöhnlicher Zählung bedeuten, oder:

$$w = w_0 + a(T - T_0), \text{ oder:}$$
$$w = W_0 + aT, \text{ wo } W_0 = w_0 - aT_0.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdruckes wird die Integration ausführbar, und man erhält den Wert von $\ln \frac{P_0}{P}$ für die Temperatur T des Gefrierpunktes der Lösung:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{M}{R}\left[\frac{W_0}{T_0} \cdot \frac{\tau}{T} + a \,.\, \ln\left(1 + \frac{\tau}{T}\right)\right],$$

wo $\tau = T_0 - T$ die Gefrierpunktsdepression ist. w_0, die Schmelzwärme des Eises beim Gefrierpunkt T_0 des reinen Lösungsmittels, kann hierbei aus der Raoultschen Konstanten E berechnet werden: $w_0 = \frac{RT_0^2}{100E}$.

a, die Temperaturvariation der Schmelzwärme bei T_0, folgt nach dem 1. Hauptsatze aus: $a = c_l - c_f$, wo c_l die spezifische Wärme des flüssigen, c_f die des festen Lösungsmittels ist. Durch Reihenentwickelung erhält man aus obiger Formel für $\ln \frac{P_0}{P}$ eine zur Zahlenrechnung geeignetere:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \tau . \frac{M}{R} \left[\left(\frac{W_0}{T_0} + a \right) \frac{1}{T} - \frac{a}{2} \cdot \frac{\tau}{T^2} + \frac{a}{3} \cdot \frac{\tau^2}{T^3} \cdots \right].$$

Die hierbei verwandten Daten sind folgende:

1. Für Wasser als Lösungsmittel. $M = 18$; $T_0 = 273^0$; $w = 80{\cdot}7$ 15⁰-Kal. bei 273⁰ (aus $E = 18{\cdot}4$ berechnet, stimmt mit der direkten Messung von Bunsen 80·59 15⁰-cal.); $a = 1{\cdot}007 - 0{\cdot}503$ (c_l nach Bartoli und Stracciati, Lüdin, Rowland, c_f nach Person) $= 0{\cdot}504$ Kal. bei 273⁰ (stimmt mit der direkten Messung 0·51 von Person und von Petterson); also $W_0 = -56{\cdot}9$ Kal.

2. Für Benzol als Lösungsmittel. $M = 80{\cdot}07$; $a = c_l - c_f = 0{\cdot}31705 - 0{\cdot}2032 = 0{\cdot}1139$; $w_0 = 30{\cdot}18$ Kal. bei $T_0 = 278{\cdot}43^0$ (alles nach Ferche); also: $W_0 = -1{\cdot}53$ Kal.

3. Für Eisessig als Lösungsmittel. $M = 60{\cdot}04$; $a = c_l - c_f = 0{\cdot}475 - 0{\cdot}345 = 0{\cdot}130$ (nach Abbeg[1]), $w_0 = 46{\cdot}42$ cal. bei $T_0 = 289{\cdot}6^0$ (nach De Visser); also $W_0 = +8{\cdot}77$ Kal.

Im folgenden sind die Proportionalitätsfaktoren δ zwischen $\ln \frac{P_0}{P}$ und der Depression τ für die drei Lösungsmittel berechnet worden (so dass also $\ln \frac{P_0}{P} = \delta . \tau$ ist):

Wasser

τ	δ
0	0·00979
1	980
2	980
3	981
4	981
5	982
6	982
7	983
8	984
9	984
10	984
11	985
12	985

Benzol

τ	δ
0	0·01565
1	1568
2	1571
3	1574
4	1578
5	1581

Eisessig

τ	δ
0	0·01664
1	1668
2	1672
3	1676
4	1680
5	1683

[1] Diese Zeitschr. **15**, 243 (1894).

Benutzt man die von Arrhenius[1]) angegebene Formel der Schmelzwärme des Wassers, die rein experimentell begründet ist:

$$w = 79{\cdot}7 + 0{\cdot}475\, t,$$

so werden sämtliche Werte von δ und also auch von $\ln \frac{P_0}{P}$ um circa 1·4 % kleiner.

Die zu den einzelnen $\ln \frac{P_0}{P}$ gehörigen Konzentrationen wurden in einheitlicher Weise umgerechnet; es wurde die am meisten benutzte und für thermodynamische Anwendungen sehr zweckmässige Raoultsche Zählung gewählt: n als Anzahl Mole pro 1000 g Lösungsmittel.

Die auf Volumen bezogenen Arrheniusschen Konzentrationen konnten meist mittels der von Loomis gegebenen spezifischen Gewichte korrigiert werden; für Dextrose und Lävulose (bei den Gefrierpunkten nach Abegg) wurde ihr spezifisches Volum im gelösten Zustande bei 0° von mir bestimmt und zur Berechnung benutzt ($v = 0{\cdot}640$ für Dextrose, $v = 0{\cdot}637$ für Lävulose; vergl. Abegg[2]) über die Rechnungsweise und ihre Berechtigung).

Die Siedepunktserhöhungen dT, resp. Gefrierpunktsdepressionen τ, aus denen die $\ln \frac{P_0}{P}$ durch Multiplikation mit einem fast konstanten Faktor entstanden, geben offenbar den Massstab zur Feststellung des Gewichts der relativen Spannungserniedrigungen bei wechselnder Konzentration; daher sind sie in den später folgenden Tabellen immer beigefügt worden.

Nachdem in geschilderter Weise die $\ln \frac{P_0}{P}$ als Funktionen der n bei der Siedetemperatur wie bei der Gefriertemperatur ermittelt waren, wurden sie graphisch zu der S-, resp. G-Kurve ausgeglichen. Die gegenseitige Lagerung dieser beiden Linien zu einander, die offenbar beide im Nullpunkt beginnen (für reines Lösungsmittel, $n = 0$, ist $\ln \frac{P_0}{P} = 0$ für jedes T) und allmählich — meist fast geradlinig — divergieren, gestattet ohne weiteres die qualitative Prüfung der Kirchhoffschen Formel; ferner lässt sich bei genügend grossem Massstabe — und wenn die Genauigkeit der Versuche dies als aussichtsvoll gestattet — die Differenz der Logarithmen auf der S- und der G-Kurve für dieselben Konzentrationen, d. i. $d \ln \frac{P_0}{P}$ und somit auch $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$, quantitativ entnehmen. Weil die Kurven, wie schon ihre kurze Beschreibung verrät, wenig Bemerkenswertes bieten und nur bei sehr genauer Aus-

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 90 (1892). [2]) Diese Zeitschr. **15**, 215 (1894).

führung Wert haben, ist ihre Mitteilung unterblieben. Indem man nun $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ durch eine einfache Formel als Funktion von n ausdrückt, dann zu der Konzentrationszählung x $\left(\text{mittels } x = \frac{55{\cdot}5}{n}\right)$ übergeht, kann man integrale Verdünnungswärmen aus der Kirchhoffschen Formel in der Gestalt (5), wo jetzt die Integration ausführbar ist, berechnen und mit der Erfahrung vergleichen. Diese Wärmen werden sich offenbar auf die Mitteltemperatur zwischen Gefrier- und Siedepunkt beziehen. Doch soll dies noch etwas genauer untersucht werden. Aus:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} \tag{4}$$

folgt durch Integrieren nach T (wobei $\frac{\partial Q}{\partial x}$ allgemein als Temperaturfunktion gedacht sei) von T_0 bis T_1:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial Q(x)}{\partial x}\, dT = -R \int_{T_0}^{T_1} T^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}\, dT. \tag{8}$$

Nun darf man für die linke Seite setzen:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial Q(x)}{\partial x}\, dT = \left[\frac{\partial Q}{\partial x}\right]_{T_\mu} (T_1 - T_0),$$

wo $\left[\frac{\partial Q}{\partial x}\right]_{T_\mu}$ den Mittelwert von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ im Intervalle (T_0, T_1) bedeutet, der notwendig in einem Punkte T_μ desselben erreicht werden muss. Das Integral der rechten Seite von (8) gestattet, wofern $\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$ und damit $\frac{\partial Q}{\partial x}$ innerhalb (T_0, T_1) das Zeichen nicht wechselt, die Umformung:

$$\int_{T_0}^{T_1} T^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}\, dT = T_m{}^2 . \int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}\, dT = T_m{}^2 . \left[\left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_1} - \left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_0}\right],$$

wo $T_m{}^2$ den Mittelwert von T^2 darstellt, der unter der gemachten Voraussetzung ebenfalls notwendig in einem Punkte T_m des Intervalles (T_0, T_1) erreicht werden muss.

Nun giebt Gleichung (8) sofort die exakte Beziehung:

$$\left[\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\right]_{T_\mu} = -RT_m{}^2 . \frac{\left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_1} - \left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_0}}{T_1 - T_0}. \tag{9}$$

Hierin ist T_u im allgemeinen mit T_m nicht identisch. Der Fall der Identität in jedem Temperaturgebiet tritt offenbar nur ein — ausser wenn T_1 und T_0 sehr nahe gleich sind —, wenn:

$$\ln \frac{P_0}{P} = aT + b,$$

d. h. $\ln \frac{P_0}{P}$ eine lineare Funktion von T ist. Dann wäre:

$$\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} = a$$

konstant (aber natürlich noch von x abhängig) und (4) gäbe:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -Ra \,.\, T^2 = c \,.\, T^2,$$

wo c konstant; es müssten also die differentialen Verdünnungswärmen in jedem beliebigen Konzentrationspunkt x mit zunehmender Temperatur dem Betrage nach wachsen (von 273 bis 373° etwa auf das Doppelte). Dieses Verhalten zeigen sie nun aber sicher nicht immer; vielmehr konstatierte z. B. v. Stackelberg[1]) bei vielen Salzen, dass der Betrag derselben bei abnehmender Temperatur stark zunimmt. Jene Hypothese der Linearität ist also wohl meist ganz unrichtig. Trotzdem bleibt hier, da der Logarithmus nur bei zwei Temperaturen bekannt ist, kaum etwas anderes übrig, als notgedrungen:

$$T_u = T_m = \frac{T_0 + T_1}{2}$$

zu setzen, wo nun T_0 den Gefrier- und T_1 den Siedepunkt bedeute, und dann nach (9) durch Integration die Berechnung vorzunehmen, die natürlich nur ein näherungsweises Resultat ergeben kann. Dieses ist die Schattenseite der hier eingeschlagenen Methode, die unter ungünstigen Umständen den Vorteil der sicheren experimentellen Basis zum beträchtlichen Teil wieder aufheben kann.

Zur Vergleichung mit der Erfahrung ist also für wässerige Lösungen z. B. Kenntnis der Verdünnungswärmen bei 50° erforderlich. Bei einigen Salzen sind sie für diese Temperatur experimentell bekannt. Doch sind sonst die betreffenden Wärmen meist bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Dann würde man zu einer Umrechnung auf 50° ihrer Temperaturvariation benötigen; diese wird nach dem ersten Hauptsatz durch die Differenz der Wärmekapazitäten des Systems „Lösung und Verdünnungswasser" vor und nach der Vermischung dargestellt. Im übrigen

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 533 (1898).

sei hier noch einmal auf die Beobachtung v. Stackelbergs[1]) hingewiesen, dass die Verdünnungswärmen mit steigender Temperatur bei vielen Salzen rapid dem Betrage nach abnehmen, und es sei dies durch einige seiner Arbeit entnommene und auch sonst hier interessierende Zahlen[2]) anschaulich gemacht:

x	$KCl;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 18°	$KCl;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 0°
∞		
	— 110	— 297
100		
	— 230	— 524
25		

x	$KNO_3;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 15°	$KNO_3;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 0°
∞		
	—	— 750
200		
	— 337	— 375
100		
	— 510	— 750
50		

x	$NaCl;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 18°	$NaCl;\ Q_{x_1}^{x_2}$ 0°
∞		
	— 200	— 285
100		
	— 96	— 233
50		
	— 178	— 296
25		
	— 247	— 453
12·5		

Die häufig in der Litteratur anzutreffenden Äusserungen von der geringen Veränderlichkeit der Verdünnungswärmen mit der Temperatur entsprechen also im allgemeinen nicht den Thatsachen. Völlig zutreffend sind sie jedoch in dem speziellen Falle der idealen konzentrierten Lösungen Nernsts[3]), bei denen $A = U$ ist; dann ist nämlich nach dem 2. Hauptsatz $\frac{dA}{dT} = 0$, also auch $\frac{dU}{dT} = 0$, d. h. nach (1):

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) = 0.$$

Ein Beispiel bilden wässerige H_2SO_4-Lösungen von der Konzentration $n = 0.5$ an bis zu beliebig höheren (vgl. S. 80, Anm.).

Ehe nun an die Mitteilung der auf dem geschilderten Wege erhaltenen Ergebnisse gegangen wird, werde nochmals und genauer bemerkt, dass bei der Ausführung zuerst alle auf Grund der Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen der Litteratur qualitativ oder quantitativ ermittelbaren Verdünnungswärmen zusammengestellt wurden; natürlich war hierbei eine gewisse Buntscheckigkeit im Aussehen des Ganzen

[1]) Loc. cit.

[2]) Experimentell bestimmt von v. Stackelberg, Scholz und Staub.

[3]) Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 162 und 37; Wied. Ann. **53**, 57 (1894).

wegen des verschiedenen Wertes und der sonstigen Heterogeneïtät der benutzten Beobachtungen nicht zu vermeiden. Nach der theoretischen Bearbeitung der Wärmen wurden dann die entsprechenden kalorimetrischen Messungen aufgesucht; dieses Vergleichsmaterial ist leider ebenfalls sehr heterogen und oft nur notdürftig verwendbar; manchmal fehlt es gänzlich. Daher ist bei den einzelnen Stoffen eine Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes nur in sehr verschiedenem Grade möglich. Demgemäss sind im folgenden die Substanzen — ausser nach den Lösungsmitteln — nach dem Gesichtspunkt gruppiert worden, ob sie eine quantitative oder eine qualitative Vergleichung mit der Theorie zulassen, oder ob wegen Fehlens thermochemischer Angaben eine solche der Zukunft überlassen bleiben muss.

I. Lösungsmittel Wasser.

A. Quantitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung möglich.

Hierher gehören die Lösungen von *KCl*, KNO_3 und *NaCl*. Denn einerseits hat Smits[1]) gerade für diese Stoffe — und nur für diese — seine Präzisionssiedepunkte bestimmt, und auch die zugehörigen Gefrierpunkte sind sehr genau bekannt. Andererseits hat Winkelmann[2]) für sie die Lösungswärmen bei 50° bestimmt, aus denen man sofort die hier gebrauchten Verdünnungswärmen bei 50° entnehmen kann. Es liegen also hier die experimentellen Daten vollständig und in aussergewöhnlicher Genauigkeit vor.

KCl.

Es wurden die Gefrierpunktsbestimmungen von Raoult[3]) verwandt, die nach seiner Angabe sehr gut mit dem Mittel der anderen Forscher stimmen, und für konzentriertere Lösungen diejenigen von Roloff[4]), die mit Jones und Kistiakowski stimmen; die Siedepunkte sind von Smits (s. oben) und für konzentrierte Lösungen von Roloff[5]) ermittelt worden.

Gefrierpunkte nach Raoult.

n	0·0145	0·0291	0·0584	0·1172	0·2365	0·481	1·000
τ	0·0509	0·1031	0·2026	0·4007	0·7991	1·6012	3·2864
$\ln \frac{P}{P_0}$	0·00050	0·00101	0·00198	0·00393	0·00783	0·01570	0·03224

[1]) Proc. Roy. Acad. Amsterdam, June 20, 1900.
[2]) Pogg. Ann. **149**, 1 (1873). [3]) Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898).
[4]) Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895). [5]) Diese Zeitschr. **11**, 7 (1893).

Gefrierpunkte nach Roloff (die höheren Konzentrationen nicht verwandt).

n	0·1120	0·2424	0·413	0·822	1·047	1·438	1·948	2·254
τ	0·384	0·827	1·389	2·721	3·437	4·696	6·37	7·34
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00376	0809	1362	2666	3370	4600	6250	7220

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0504	0·1008	0·5037	1·007
dT	0·050	0·091	0·455	0·926
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00182	0327	1632	3316

Siedepunkte nach Roloff (interpoliert).

n	0·067	0·134	0·201	0·268	0·402	0·536	0·670	0·804
dT	0·056	0·104	0·165	0·214	0·343	0·467	0·589	0·712
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·0020	037	060	077	123	167	211	255
n	0·938	1·072	1·206	1·340	1·474	1·608	1·742	1·876	2·012
dT	0·838	0·964	1·092	1·223	1·356	1·489	1·623	1·757	1·892
$\ln \frac{P_0}{P}$	299	345	390	437	484	534	581	629	677

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Roloffschen Gefrierpunktsmessungen im gemeinsamen Intervall gut mit den Raoultschen zusammenstimmen. Die Siedepunkte nach Roloff dagegen geben in niedrigen Konzentrationen, wo sie prozentisch ungenauer sind, beständig kleinere Werte als die Präzisionsmessungen nach Smits; in hohen Konzentrationen dagegen fallen sie auf die extrapolierte Kurve jener. Daher ergiebt sich nach graphischer Ausgleichung, dass die S-Kurve ganz über der G-Kurve liegt, was in hohen Konzentrationen sehr deutlich ist; dieses Verhalten spricht für eine negative Verdünnungswärme bei 50°, wie sie auch wirklich vorhanden ist. Im genaueren entnimmt man:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$	dT	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.
1·00	$7·0.10^{-4}$	104	$6·7.10^{-6}$	$6·4.10^{-6}$
1·50	15·0 „	106	14·2 „	14·4 „
2·00	28·0 „	109	25·7 „	25·6 „

Nun kann mit guter Annäherung gesetzt werden:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = a \,.\, n^2, \text{ wo } a = 6·4.10^{-6}.$$

Die Kolumne „ $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.“ enthält die sich so ergebenden Werte, die sich den beobachteten gut anschliessen.

Mittels $n = \frac{55{\cdot}5}{x}$ erhält man:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = \frac{c}{x^2}, \text{ wo } c = 0{\cdot}0197;$$

also folgt durch Einsetzen in Gleichung (5) und Ausführung der Integration:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50^0} = -RT^2 . c . \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right);$$

nun ist bei 50°:

$$RT^2 = 2 . 104000 = 208000;$$

also:

$$RT^2 c = 208000 . 0{\cdot}0197 = 4100.$$

Die theoretisch sich ergebende Formel für die Verdünnungswärme des KCl bei 50° ist also:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50^0} = -4100\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Andererseits ist nach Winkelmann[1]) die Lösungswärme von 1 g KCl bei 50° als Funktion des Prozentgehaltes p der entstehenden Lösung[2]):

$$\lambda_{50} = -45{\cdot}3 + 0{\cdot}1\,p \quad (3{\cdot}0 \leq p \leq 29{\cdot}4).$$

Da also hier 1 g KCl in $\frac{100}{p}$ g Wasser gelöst ist, so führt zur Konzentrationsrechnung x die Beziehung über:

$$x = \frac{74{\cdot}6 . 100}{p . 18} = \frac{414}{p}.$$

Also ist:

$$\lambda_{50} = -45{\cdot}3 + \frac{41{\cdot}4}{x},$$

woraus die Verdünnungswärme auf 1 g KCl bezogen folgt:

$$\lambda(x_2) - \lambda(x_1) = -41{\cdot}4\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right),$$

oder, auf 1 Mol KCl bezogen:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -3090\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Die Übereinstimmung zwischen der obigen theoretischen und dieser empirischen Verdünnungswärmeformel ist eine zufriedenstellende, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Lösung von der Konzentration $2\,n$ die Differenz der Logarithmen für das Intervall von 109° nur 4·4 %

[1]) Loc. cit.

[2]) Das Korrektionsglied $0{\cdot}1\,p$, aus dem sich die Verdünnungswärmen berechnen, beträgt im günstigsten Falle 2·9 Kal.; nimmt man daher einen mittleren Fehler der Beobachtungen von 0·3 Kal. an, so wäre die Konstante 0·1 um ca. 9% unsicher.

ihres ganzen Betrages ausmachte. Ferner zeigt auch der Umstand, dass sich das relativ komplizierte Gesetz einer quadratischen Abhängigkeit der Ordinatendifferenz der Kurven von n konstatieren liess, welches dann auf die Winkelmannsche lineare Formel führte, dass die Gestalt der S- und G-Linien auf dem eingeschlagenen Wege schon mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbar ist. Ich möchte selbst geradezu glauben, dass die berechneten mittleren Verdünnungswärmen an sich wohl auf circa 10% sogar sicher sind; nur ihre Deutung, die Beantwortung der Frage, zu welcher Mitteltemperatur sie denn gehören, bringt eine grössere Unsicherheit herein.

KNO_3.

Messungen von Gefrierpunkten liegen hier leider nur für verdünnte Lösungen vor, von Loomis[1]); die Siedepunkte sind von Smits[2]) beobachtet.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·01	0·02	0·025	0·0498	0·0994	0·1978
τ	0·0346	0·0703	0·0865	0·1705	0·3314	0·6388
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00034	069	085	167	324	626

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0499	0·0998	0·4991	0·7486	0·9981
dT	0·051	0·095	0·450	0·648	0·858
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00185	0344	1617	2322	3075

Die S-Kurve ordnet sich entsprechend der bei 50° vorhandenen negativen Verdünnungswärme über die G-Kurve, und zwar auch dort, wo die dT nach Smits nur 0·051°, resp. 0·095° betragen, was die Exaktheit seiner Messungen bezeugt. Weil aber die Gefrierpunkte nicht weit genug reichen, werde in quantitativer Beziehung nur die eine grösste Differenz abgelesen:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$,
0·2	$2·5.10_{-4}$	$2·5.10^{-6}$

die wegen der schon früh starken Divergenz der Kurven, die sie ausdrückt, eine gewisse Genauigkeit besitzt.

Legt man nun von vornherein — weil die Daten anders zu unvollständig wären — die Form $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = a \,.\, n^2$ zu Grunde und be-

[1]) Wied. Ann. **57**, 495 (1896). [2]) Loc. cit.

rechnet a aus jener grössten Differenz, so erhält man:

$$a = 0{\cdot}6 \,.\, 10^{-4}.$$

Bei Einführung von x ist ferner: $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{d T} = \frac{c}{x^2}$, wo $c = 0{\cdot}185$;

also erhält man nach (5):

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -\,39000\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right)$$

als theoretische Formel für die Verdünnungswärme.

Andererseits giebt Winkelmann[1]) für die Lösungswärme bei 50° die Formel — Begriffe und Bezeichnung wie oben —:

$\lambda_{50} = -\,73{\cdot}66 + 0{\cdot}42\,p$, $(3 \leq p \leq 19{\cdot}8)$; hieraus folgt, da

$x = \frac{101{\cdot}20 \,.\, 100}{18\,p} = \frac{536}{p}$ ist, $\lambda_{50} = -\,73{\cdot}66 + \frac{236}{x}$, also auf 1 Mol

bezogen: $$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -\,23900\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Vergleicht man beide Verdünnungswärmeformeln, so erkennt man, dass trotz der geringen Ausdehnung der G-Kurve wegen der Güte aller Daten eine hier völlig ausreichende Übereinstimmung erzielt ist.

NaCl.

Die Gefrierpunkte sind von Raoult[2]) bestimmt und stimmen glänzend mit den Zahlen von Loomis, Wildermann und Abegg überein; ferner wurden hier zum Vergleich die Dampfdruckverminderungen bei 0° von Smits[3]) — doch nur für konzentriertere Lösungen — herangezogen, die, wie früher erwähnt, auf Grund der Methode eine Genauigkeit von ± 0·00024 mm Hg besitzen sollen. Die Siedepunkte sind von Smits[4]) beobachtet.

Gefrierpunkte nach Raoult.

n	0·0301	0·0583	0·1179	0·2392	0·488	1·000
τ	0·1098	0·2073	0·4077	0·8211	1·6754	3·4237
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00108	0203	0399	0805	1642	3360

Dampfdruckverminderungen bei 0° nach Smits; $P_0 = 4{\cdot}62000$ mm.

n	0·0881	0·1768	0·3559	0·885	0·891	1·823	1·832
$P_0 - P$[5])	0·01223	0·02477	0·05026	0·12646	0·12739	0·26757	0·26967
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00265	0536	1094	2775	2795	5960	6010

[1]) Loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898).
[3]) Referat Diese Zeitschr. **25**, 575 (1898).
[4]) Proceed. Roy. Acad. Amsterdam, loc. cit. [5]) In mm.

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0500	0·0750	0·1000	0·5000	0·5057	0·7497	1·000	1·011	2·080
dT	0·049	0·075	0·095	0·472	0·479	0·717	0·969	0·979	2·120
$\ln\frac{P_0}{P}$	0·00177	0270	0343	1692	1720	2568	3466	3502	7607

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Dampfdruckpunkte für 0° immer beträchtlich unter den Gefrierpunktsbestimmungen liegen — selbst diese, wie es scheint, überhaupt genauesten Dampfdruckbestimmungen an Lösungen sind also noch mit erheblichen Fehlern behaftet und daher zur quantitativen Prüfung der Kirchhoffschen Formel unbrauchbar. Im übrigen ergiebt sich, dass die S-Kurve völlig über der G-Kurve liegt, entsprechend der bei 50° vorhandenen negativen Verdünnungswärme.

Genauer findet man:

n	$d\ln\frac{P}{P_0}$	dT	$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$	$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.
0·50	$3·0.10^{-4}$	102	$3·0.10^{-6}$	$2·9.10^{-6}$
1·00	10·4 „	104	10·0 „	11·5 „
2·00	50·0 „ [1]	109	46·0 „	46·0 „

Hier erkennt man sofort die Gesetzmässigkeit:

$$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT} = a\,.\,n^2,$$

wo $a = 11·5\,.\,10^{-6}$ gut passt, wie die Kolumne „$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$ ber." zeigt.

Als Funktion von x ist:

$$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT} = \frac{c}{x^2}, \text{ wo } c = 0·0354.$$

Hiermit erhält man die theoretische Verdünnungswärmeformel:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -7370\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Winkelmann[2]) andererseits giebt für die Lösungswärme des $NaCl$ die Formel:

$$\lambda_{50} = -6·41 + 0·07\,p \quad (3·1 \leq p \leq 26·0).$$

Da $x = \frac{58·5\,.\,100}{18\,p} = \frac{325}{p}$ ist, so folgt:

---

[1]) nach Raoult extrapoliert. [2]) Loc. cit.

$$\lambda_{50} = -6{\cdot}41 + \frac{22{\cdot}7}{x}.$$

Also bekommt man für die Verdünnungswärme die empirische Formel:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -1330\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Übereinstimmung beider Formeln ist hier nur der Funktionsform und der Grössenordnung nach vorhanden, obwohl die Differenz der Logarithmen hier für $n = 2$ z. B. 7·1% des ganzen Betrages ausmacht, also beinahe doppelt soviel als bei KCl. Der Grund für die schlechte zahlenmässige Anpassung an das Experiment ist aus folgenden Thatsachen und Überlegungen ersichtlich. Wie aus einer Arbeit von v. Stackelberg[1]) sich entnehmen lässt, besitzen die Lösungen des $NaCl$ die Eigenschaft, dass bei niederen Temperaturen, zwischen 0 und 10°, $\frac{\partial Q}{\partial x}$ mit wachsender Konzentration von negativen Werten durch Null hindurch zu positiven übergeht, ein Verhalten, auf das schon Tammann[2]) aus dem Vergleich von De Coppets Gefrierpunktsbestimmungen und R. v. Helmholtz' auf 30° bezüglichen Dampfdruckmessungen schloss. Da nun von 18 bis 50° das Zeichen von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ immer negativ bleibt, so wird bei konzentrierten Lösungen des Salzes $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ zwischen 0 und 10° sein Zeichen wechseln. Dadurch wird zwar in unserem Fall die Mitteltemperatur in Gleich. (9) nicht ganz aus dem Intervalle (0°, 100°) beseitigt, wahrscheinlich aber ziemlich beträchtlich von 50° entfernt. Eine Erniedrigung um 20° würde, wie man sich durch einen Blick auf die Tabelle der Verdünnungswärmen Seite 95 überzeugt, es völlig erklären, wenn die berechneten Wärmen zwei- bis dreifache der experimentell wirklich zu der Temperatur 50° gehörenden ausmachten. Nimmt man daher weiter an, dass zwischen 50 und 100° noch einmal ein Zeichenwechsel von $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ eintritt, was Tammann[2]) aus dem Vergleich seiner auf 100° bezüglichen mit den Helmholtzschen bei 30° beobachteten Zahlen folgern zu müssen glaubt, so wäre die Diskrepanz zwischen den thermodynamisch berechneten und den experimentell gefundenen Werten wohl zum grössten Teil ausgeglichen. Sie besteht eben auch hier nur in

---

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 159 (1896).

[2]) Mém. Acad. Pétersbourg, loc. cit. S. 163.

der allerdings durch ungünstige Umstände sehr gesteigerten Unsicherheit der Mitteltemperatur, wie vorhin schon bei KCl und KNO_3.

B. Nur qualitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung möglich.

Hierher gehören die Lösungen von: KJ, $LiCl$, $CaCl_2$, CdJ_2. Rohrzucker, Dextrose, (Lävulose), (Mannit), Citronensäure und Weinsäure. Das zu Grunde liegende thermometrische Material ist von sehr verschiedenem Werte. Die gemessenen Verdünnungswärmen ferner sind — oft nur ihrem Sinne nach — nur bei von 50° weit entfernten Temperaturen (Zimmertemperatur oder 0°) bekannt.

KJ.

Siedepunkte (bis $n = 1$) sind von Schlamp[1]) mit dem verbesserten Beckmann-Apparat bestimmt worden. Gefrierpunktsmessungen scheinen nicht vorzuliegen; daher sind hier ausnahmsweise Dampfdrucke nach Dieterici[2]) bei 0° verwandt worden, die sich auf sehr konzentrierte Lösungen beziehen ($n > 2$) und den dann nicht mehr so ins Gewicht fallenden Fehler von $\pm$ 0.003 mm Hg besitzen.

Dampfdrucke bei 0° nach Dieterici, $P_0 = 4.620$ mm.

n	2	4	6	7.5
$P_0 - P$	0.3035	0.6083	0.9162	1.1462
$\ln \frac{P_0}{P}$	0.0681	0.1412	0.2214	0.2853

Siedepunkte nach Schlamp.

n	0.0868	0.2603	0.473	0.676	0.939	1.097
dT	0.101	0.256	0.466	0.656	0.911	1.076
$\ln \frac{P_0}{P}$	0.00362	0919	1674	2350	3260	3852

In der graphischen Darstellung ordnet sich die G-Kurve, die wegen der grossen Konzentrationssprünge im einzelnen sehr unsicher bestimmt ist, im gemeinsamen Intervall unter die S-Kurve. Es scheint daher bei 50° eine negative Verdünnungswärme vorhanden zu sein, wie sie bei 0° von R. Scholz[3]) quantitativ festgestellt wurde. Unter der Annahme, dass sie zwischen den erwähnten Temperaturen ihr Zeichen nicht wechselt, wäre also Übereinstimmung vorhanden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 272 (1894).

[2]) Wied. Ann. **42**, 513 (1891).

[3]) Wied. Ann. **45**, 193 (1892); bei Zimmertemperatur gemessen von Dunnington und Hoggard, Americ. Chem. Journ. **22**, 207 (1899).

LiCl.

Gefrierpunkte sind von Loomis[1]), Siedepunkte von Schlamp[2]) mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·0099	0·0198	0·0496	0·0990	0·1976	0·4916
r	0·0363	0·0710	0·1770	0·3520	0·7018	1·809
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00036	0070	0173	0345	0687	1772

Siedepunkte nach Schlamp*).

n	0·266	0·423	0·614	0·833	1·031	1·218
dT	0·225	0·375	0·549	0·760	0·955	1·146
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00808	1345	1967	2720	3416	4100

*) Die konzentriertesten Lösungen wurden nicht verwandt.

Die G-Kurve ordnet sich stark divergierend über die S-Kurve, was auf eine positive Verdünnungswärme bei 50° deutet. Thatsächlich ist bei Zimmertemperatur eine solche von Dunnington und Hoggard[3]) gemessen worden. Weil die Gefrierpunkte nur bis $n = 0·5$ reichen, wo gewöhnliche Siedepunktsbestimmungen noch ziemlich ungenau sind, empfiehlt sich eine quantitative Berechnung hier nicht. Doch seien die Ablesungen mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
0·3	-13.10^{-4}
0·5	-21.10^{-4}

$CaCl_2$.

Es wurden die guten Gefrierpunktsmessungen von Loomis[4]) und Siedepunktsbestimmungen von Schlamp[5]) benutzt.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·0500	0·0995	0·1974	0·4815
r	0·2437	0·4823	0·9718	2·605
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00239	0473	0953	2555

Siedepunkte nach Schlamp*).

n	0·0528	0·217	0·511	0·704
dT	0·091	0·302	0·718	1·012
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00327	1082	2570	3620

*) Die hohen Konzentrationen nicht verwandt.

---

[1]) Wied. Ann. **60,** 523 (1897). [2]) Loc. cit.

[3]) Americ. Chem. Journ. **22,** 207 (1899).

[4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit.

Die S-Kurve liegt in ihrem Anfange über der G-Kurve, später jedoch ordnet sie sich unter dieselbe. Wahrscheinlich ist das hierdurch bedingte Schneiden der Linien aber einfach durch die Ungenauigkeit der Siedepunktszahlen in den niederen Konzentrationen veranlasst. Es wäre also dann wie bei den höheren Konzentrationen, so durchweg auf eine positive Verdünnungswärme bei 50° zu schliessen. Bei 20° sind solche von Thomsen[1]) konstatiert und gemessen worden. Da die Gefrierpunkte nur bis $n = 0{\cdot}5$ gehen, ist eine Berechnung nicht angängig, und es werde nur die grösste Differenz mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
0·47	-8.10^{-4}

CdJ_2.

Hier liegen nur ältere Gefrierpunktsmessungen von Arrhenius[2]) vor; die Siedepunkte sind von Beckmann[3]) mit seinem ersten Apparat bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Arrhenius.

n*)	0·0544	0·136	0·342	0·684
τ	0·161	0·320	0·715	1·523
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00158	0314	0701	1492

*) n bedeutet hier eigentlich die Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, die aber bei obigen kleinen Konzentrationen wohl an Stelle der Raoultschen Zählung gelten darf.

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·119	0·232	0·348	0·579
dT	0·062	0·121	0·181	0·303
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00223	0435	0650	1087

Die nach Arrhenius konstruierte G-Kurve weist grosse Unregelmässigkeiten auf; sie liegt stark divergierend über der S-Kurve. Zur genaueren Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse sei daran erinnert, dass die von Arrhenius ermittelten Gefrierpunktsdepressionen sich im allgemeinen als zu gross erwiesen haben: die G-Kurve muss also tiefer liegen. Die Beckmannschen Siedepunktserhöhungen dagegen scheinen zu klein zu sein (vgl. bei „Rohrzucker" S. 106): Die S-Kurve muss steiler gerichtet werden. Der Gesamteffekt dürfte dann sein, dass die Lage der Kurven zu einander bestehen bleibt, und nur ihre Divergenz

[1]) Thermochem. Unters. III, S. 39; auch Dunnington und Hoggard, loc. cit.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 491 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. 2, 715 (1888).

auf einen mässigen Betrag zurückgeführt wird. Es wäre demnach der Schluss zu machen, dass die Verdünnungswärme bei 50° positiv ist, wie dies bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist[1]). Eine Berechnung ist selbstredend ausgeschlossen.

Rohrzucker.

Gute Bestimmungen von Gefrierpunktsdepressionen liegen von Raoult[2]) vor, sowie für konzentrierte Lösungen von Th. Ewan[3]). Des letzteren Zahlen sind weniger als 1% kleiner als die nach Raoult extrapolierten. Sie sind wohl richtiger; denn das Mittel nach Loomis, Nernst und Abegg, Wildermann, Abegg und Ponsot liegt bei niederen Konzentrationen ziemlich beträchtlich tiefer als die Zahlen des französischen Forschers (siehe Raoult, l. c.). Siedepunkte liegen, mit dem ersten Apparat bestimmt, von Beckmann[4]) vor. Mit dessen verbessertem Apparat habe ich ferner selbst solche, und zwar bis zu recht hohen Konzentrationen, bestimmt.

Gefrierpunkte nach Raoult.

Raoult giebt für die von ihm bestimmten Depressionen eine Interpolationsformel, die in der hier angewandten Bezeichnungsweise lautet:

$$\tau = \frac{18{\cdot}72\,.\,n}{10 - 0{\cdot}99\,.\,n} \text{ (für: } 0{\cdot}05^0 < \tau \leq 2^0;\ 0{\cdot}03 \leq n \leq 1).$$

In diesem Intervall ist genau: $\ln\frac{P_0}{P} = \tau\,.\,0{\cdot}00980$; also ergiebt sich für $\ln\frac{P_0}{P}$ als Funktion von n die Formel:

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{0{\cdot}1835\,.\,n}{10 - 0{\cdot}99\,.\,n}.$$

Hiermit berechnet sich folgende Tabelle:

n	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9	1·0
$\ln\frac{P_0}{P}$	0·00185	0568	0965	1380	1813	2036

Gefrierpunkte nach Ewan.

n	0·872	1·262	1·554	1·642	2·112
τ	1·768	2·6824	3·420	3·630	4·885
$\ln\frac{P_0}{P}$	0·01732	2632	3355	3560	4795

Übrigens giebt auch Ewan für seine Messungen eine Formel:

$$\tau = \frac{18{\cdot}58\,.\,n}{10 - 0{\cdot}97\,.\,n}.$$

---

[1]) Tammann, Mém. Acad. Pétersbourg, loc. cit. S. 163.

[2]) Loc. cit. [3]) Diese Zeitschr. **31**, 27 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **6**, 437 (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·142	0·212	0·352	0·489	0·634
dT	0·069	0·103	0·169	0·242	0·317
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00249	0369	0608	0871	1138

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·330	0·433	0·431	0·545	0·633	0·637	0·958	1·081	1·076
dT unk.*)	0·173	0·240	0·253	0·295	0·363	0·362	0·538	0·597	0·626
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00641	0887	0932	1088	1340	1336	1995	2202	2316

n	1·316	1·324	1·965	1·975	2·455	2·466	2·946	2·954
dT unk.*)	0·730	0·742	1·144	1·172	1·468	1·508	1·831	1·874
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·02695	2740	4215	4325	5416	5560	6760	6907

*) Vergl. S. 88 über die Korrektion.

Die von mir bestimmten Siedepunktserhöhungen befriedigen bis $n = 1·3$ mit guter Annäherung die Interpolationsformel für $\ln \frac{P_0}{P}$:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0·02078 \, . \, n.$$

Betrachtet man in der graphischen Darstellung zuerst das Verhältnis der *S*-Kurven nach Beckmann und mir zu einander, so sieht man, dass die seinige weit unter der meinen liegt — ja, die *G*-Kurve liegt zwischen beiden. Nun sind aber meine Bestimmungen mit allen Korrektionen versehen worden (s. Seite 88), die wegen des im Kühler zurückbleibenden Wassers etc. anzubringen sind, während Beckmanns Zahlen — weil zu anderen Zwecken ermittelt — gänzlich unkorrigiert sind (siehe Beckmann[1])). Da meine Messungen aus diesem Grunde wohl als die genaueren anzusehen sind, so erkennt man, dass jene Siedepunktserhöhungen durchweg zu klein zu sein scheinen — eine Kritik derselben, die auch sonst noch hier benutzt werde. Was nun die Lage meiner *S*-Kurve zu der *G*-Kurve anbetrifft, so ist bis $n = 1$ jene über diese geordnet; darauf tritt ein Schneiden ein, und die Lagerung der Kurven kehrt sich um. Man müsste also schliessen, dass die Verdünnungswärme bei 50° in den verdünnten Lösungen ein negatives, in den konzentrierten dagegen ein positives Vorzeichen besitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur (15°) sind nun die Verdünnungswärmen sämtlich positiv; sie sind von v. Stackelberg[2]), ferner von Ewan[3]) bestimmt worden.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 443 (1890).
[2]) Diese Zeitschr. **26**, 533 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **31**, 22 (1899).

Ich teile eine von mir herrührende Bestimmung bei 25° mit.

Die Verdünnung findet von n_1 auf n_2 statt; hierbei liest man die Temperaturänderung $\vartheta_{unk.}$ ab, der noch wegen äusseren Wärmeaustausches die Korrektion τ zugefügt werden muss. Dann berechnet sich die Verdünnungswärme Q.

n_1	n_2	$\vartheta_{unk.}$	τ	$Q_{Kal.}$
1·26	0·114	0·024	— 0·003	+ 154
"	"	0·031	— 0·012	

Weiter hat Ewan[1]) aus Marignacs Messungen berechnet, dass $\frac{\partial Q}{\partial x}$ bei 14° pro Grad C. für alle Konzentrationen um 2—3 % abnimmt; bei 50° werden also die Verdünnungswärmen ziemlich sicher in gewissen Gebieten negativ geworden sein, während sie vielleicht in anderen noch positiv sind. Dann wäre aber der Einklang mit der Theorie konstatiert.

Jetzt seien nach dem Rohrzucker der Reihe nach einige Verwandte desselben, nämlich Dextrose, Lävulose und Mannit, wegen ihres sehr ähnlichen Verhaltens besprochen, obwohl sie teilweise nicht unter *B* behandelt werden dürften. Für die genannten Stoffe (ausser Mannit), sowie ferner die den Beschluss dieses Abschnittes bildenden Säuren: Citronensäure und Weinsäure, sind die Gefrierpunkte von Abegg[2]) bestimmt worden; sie sind unter Berücksichtigung aller nötigen Kautelen gewonnen und reichen bis zu hohen Konzentrationen. Die Siedepunktsbestimmungen für dieselben Stoffe habe ich, gleichfalls bis zu hohen Konzentrationen, ausgeführt.

Dextrose.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·270	0·558	0·762	1·194	1·667	2·77	4·10
τ	0·498	1·04	1·435	2·305	3·25	5·605	8·71
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00483	1010	1408	2258	3187	5505	8565

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·230	0·283	0·287	0·511	0·567	0·574	0·799	0·855	0·864	1·078
dT unk.	0·122	0·156	0·150	0·271	0·302	0·310	0·463	0·453	0·462	0·613
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00453	0576	0557	0996	1123	1142	1717	1680	1708	2270

n	1·135	1·156	1·368	1·425	1·449	2·21	2·23	2·23	3·04	3·07
dT unk.	0·594	0·622	0·769	0·753	0·780	1·180	1·151	1·157	1·613	1·620
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·02193	2298	2842	2786	2875	4350	4250	4276	5950	5965

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 22 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **15**, 209 (1894).

Die S-Kurve ordnet sich, wie dies auch beim Rohrzucker in den niederen Konzentrationen der Fall ist, über die G-Kurve, eine negative Verdünnungswärme bei 50°, wie bei jenem, wahrscheinlich machend. Dass diese Analogie in den wirklichen Wärmen zutrifft, wird vom thermochemischen Standpunkt aus z. B. dadurch gestützt, dass die Lösungswärme des Dextrosehydrats negativ (— 4990 Kal.) ist wie die des Rohrzuckers (— 790 Kal.), dass ferner dagegen die Verdünnungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur bei beiden positiv sind; die Annahme, dass diese bei der Dextrose ebenso, wie dies bei Rohrzucker direkt nachgewiesen ist, mit steigender Temperatur beträchtlich abnehmen, liegt also wohl sehr nahe, und damit wäre der Einklang mit der Theorie gewahrt. Für Dextrose habe ich die Verdünnungswärmen bei 25° selbst gemessen:

n_1	n_2	$\vartheta_{\text{unk.}}$	τ	$Q_{\text{Kal.}}$
3·12	0·353	+ 0·065	— 0·007	
"	"	+ 0·070	— 0·005	
		ϑ korr. im Mittel = 0·062°		+ 184
1·77	0·200	+ 0·030	— 0·002	+ 147

Auch eine quantitative Berechnung, die allerdings wegen des Mangels der nötigen Daten nicht bestätigt werden kann, wird hier durch den Genauigkeitsgrad der Messungen gestattet und ist leicht ausführbar. Die G-Kurve genügt nämlich sehr gut der Darstellung:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}01903 \,.\, n;$$

die S-Kurve, die allerdings, wie immer bei den Zuckern, viel fehlerhafter ist als im allgemeinen der Fall, kann ziemlich gut durch die ebenfalls lineare Gleichung ausgedrückt werden:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}02010 \,.\, n.$$

Also ist:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = + \frac{0{\cdot}00107 \,.\, n}{10^2} = + 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-5} \,.\, n.$$

Hiermit ergiebt sich leicht:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50^0} = - 208000 \,.\, 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-5} \,.\, 55{\cdot}5 \,.\, \ln \frac{x_2}{x_1},$$

$$= - 130 \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Lävulose.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·592	1·213	1·650	2·82	4·06
τ	1·115	2·35	3·21	5·63	8·42
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01086	2300	3150	5526	8280

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·564	0·566	0·585	0·895	1·138	1·154	1·464	1·528
dT unk.	0·294	0·307	0·316	0·488	0·592	0·621	0·781	0·807
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01081	1135	1162	1801	2193	2300	2889	2982

n	1·534	2·140	2·187	2·249	2·99	3·08	3·08
dT unk.	0·814	1·117	1·145	1·173	1·610	1·646	1·641
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·03018	4130	4223	4332	5945	6065	6053

Auch hier liegt wie bei den beiden vorgenannten Zuckern die *S*-Kurve über der *G*-Kurve, entsprechend einer — auch nach Analogie mit jener sehr wahrscheinlichen — negativen Verdünnungswärme bei 50°. Experimentelle kalorimetrische Daten über diese sind nicht vorhanden. Doch liesse sich wohl eine Berechnung nach Ausgleichung der nicht rein linearen Kurven mittels der Methode der kleinsten Quadrate mit Erfolg vornehmen. Hier seien nur noch die beiden angenäherten Werte mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
1·0	$7·5 . 10^{-4}$
1·6	9·0 „

Mannit.

Dieser Stoff sei seiner chemischen Ähnlichkeit mit den voraufgehenden wegen auch hier behandelt. Exakte Gefrierpunktsmessungen (bis $n = 0·5$ reichend) liegen von Loomis[1]) vor; die Siedepunkte sind von Beckmann[2]) bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·01	0·0201	0·0504	0·1013	0·2061	0·5323
τ	0·0185	0·0371	0·0931	0·1874	0·3807	0·9835
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00018	0036	0091	0184	0373	0964

Als Interpolationsformel eignet sich sehr gut:

$$\tau = 1·85 . n \text{ (für } 0·01 \leq n \leq 0·5;\ 0·01^0 \leq \tau \leq 0·98^0).$$

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 578 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 437 (1890).

Da in diesem Intervall genau gilt: $\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}00980 \,.\, \tau$, so erhält man als Gleichung der G-Kurve: $\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}01812 \,.\, n$.

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·131	0·268	0·537	0·801	1·058
dT	0·065	0·125	0·265	0·405	0·535
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00235	0451	0951	1448	1915

Die S-Kurve Beckmanns, die von Unregelmässigkeiten nicht frei ist, scheint sich unter die G-Kurve zu legen. Berücksichtigt man aber, dass die Ordinaten jener einer sie vergrössernden Korrektur bedürfen, so kommt man wieder auf die bei den drei vorhergehenden Zuckern bereits angetroffene Ordnung, die auf eine negative Verdünnungswärme bei 50° deutet. Empirische Daten über das thermochemische Verhalten liegen nicht vor. Nur die Lösungswärme bei 15° ist bekannt; sie ist — im Einvernehmen mit der betonten Analogie — negativ (— 4600 Kal. nach Berthelot).

Citronensäure.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·434	0·916	1·45	2·05	2·72
τ	0·839	1·790	2·849	4·167	5·792
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00815	1748	2788	4090	5685

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·452	0·784	0·848	0·915	1·380	1·647	1·712	1·887
dT unk.	0·256	0·448	0·481	0·525	0·813	0·976	1·030	1·135
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00944	1660	1774	1950	3008	3597	3800	4190

n	2·516	2·524	2·614	3·252	3·62	3·63	5·04	5·05
dT unk.	1·572	1·568	1·659	2·094	2·36	2·40	3·55	3·57
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·05796	5770	6107	7700	8670	8810	0·12970	0·13020

Die S-Kurve ordnet sich mit starker Divergenz über die G-Kurve, entsprechend einem negativen Sinn der Verdünnungswärme bei 50°.

Bei 25° findet, wie ich selbst ermittelte, ebenfalls Wärmeabsorption beim Verdünnen statt:

n_1	n_2	ϑ unk.	τ	Q kal.
2·34	0·275	— 0·053°	— 0·007°	— 228
„	„	— 0·050°	— 0·010°	

Übereinstimmung ist also vorhanden, wenn der Sinn der Wärme nicht wechselt. Erwähnt sei hier auch die Lösungswärme des Hydrats:

— 5480 Kal. Zum Vergleich wurden auch die aus den Tammannschen Dampfdruckmessungen bei 100° berechneten $\ln \frac{P_0}{P}$ eingezeichnet; diese liegen konstant um 6 bis 8% tiefer als die S-Kurve und fallen geradezu auf die G-Kurve. Die Fehlerhaftigkeit der direkten Tensionsmessungen, auch bei grossen Depressionen, wird durch einen solchen Vergleich mit Siedepunktsbestimmungen wohl ins rechte Licht gesetzt. — Nach der Methode der kleinsten Quadrate könnte man hier wahrscheinlich auch quantitativ mit hinreichender Sicherheit eine Interpolationsformel für die Verdünnungswärme bei 50° ermitteln; nur liesse sich wegen Fehlens der Vergleichsdaten keine Prüfung derselben erbringen.

Weinsäure.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·747	1·593	2·561	3·69	5·03
τ	1·459	3·175	5·355	8·155	11·857
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01430	3114	5260	8025	0·11690

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·641	0·740	0·919	1·472	1·880	2·044	2·499	2·943	3·095	3·47
dT unk.	0·355	0·401	0·513	0·844	1·090	1·200	1·502	1·776	1·902	2·150
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01290	1481	1900	3114	4020	4424	5530	6525	6990	7890

n	3·50	3·50	3·77	4·04	4·20	4·59	4·59	4·60	5·00	5·13	5·15
dT unk.	2·139	2.179	2·375	2·540	2·691	2·947	3·011	2·969	3·254	3·36	3·45
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·07843	7990	8706	9310	9860	0·1078	0·1104	0·1083	0·1189	0·1227	0·1260

Die Lage der Kurven ist hier dieselbe wie bei der Citronensäure: S ordnet sich über G. Danach müsste die Verdünnungswärme bei 50° also negativ sein, wie sie es bei gewöhnlicher Temperatur thatsächlich ist. Meine Messungen — es liegen übrigens auch solche von Thomsen vor — ergaben bei 25°:

n_1	n_2	ϑ unk.	τ	Q Kal.
4·89	0·558	— 0·110°	± 0·000	— 206
„	„	— 0·090°	— 0·009	
3·91	0·442	— 0·060°	— 0·023	
„	„	— 0·081°	— 0·019	— 236
„	„	— 0·074°	— 0·021	
1·96	0·221	— 0·038°	± 0·000	— 181
„	„	— 0·025°	— 0·006	

Die Lösungswärme bei 21° beträgt — 3450 Kal. Die auch hier zum Vergleich eingezeichneten Tammannschen Zahlen liegen wieder

beträchtlich zu niedrig: sie würden sogar auf das entgegengesetzte Zeichen der Verdünnungswärme schliessen lassen.

C. Auch qualitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung unmöglich.

Hier sind zu behandeln $Bo(OH)_3$ und Harnstoff. Die zu Grunde liegenden Siede- und Gefrierpunktsmessungen sind wenig genau, und über Verdünnungswärmen fehlt jede Angabe.

$Bo(OH)_3$.

Gefrierpunktsangaben liegen vor von Arrhenius[1]); die Siedepunkte sind von Beckmann[2]) mit seinem verbesserten Apparat bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Arrhenius.

n	0·066	0·165	0·274
τ	0·129	0·318	0·532
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00126	312	521

Siedepunkte nach Beckmann

n	0·421	0·944	1·762
dT	0·215	0·481	0·900
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00771	1723	3220

Die G-Kurve ordnet sich über die S-Kurve. Doch da die Arrheniusschen Depressionsangaben zu verkleinern und die Beckmannschen Erhöhungen (wohl auch in der Arbeit: Diese Zeitschrift **21**, 254. 1896) zu vergrössern sind, kann möglicherweise die richtige Lage der Kurven auch anders sein. Von kalorischen Messungen liegt nur die Lösungswärme (in Bezug auf 200 Mol H_2O) bei 14° vor: — 9620 Kal. nach Berthelot.

Harnstoff.

Gefrierpunktsmessungen sind vorhanden von Jones[3]), mit einem Fehler (nach Abegg) von $\pm 0{\cdot}01^0$ behaftet; es wurden daher nur die auf konzentrierte Lösungen bezüglichen benutzt. Siedepunkte sind von Beckmann[4]) bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Jones.

n	0·1943	0·577	1·058
τ	0·3655	1·108	2·021
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00358	1086	1980

[1] Diese Zeitschr. **2**, 491 (1888).
[2] Diese Zeitschr. **21**, 254 (1896).
[3] Diese Zeitschr. **12**, 623 (1893).
[4] Diese Zeitschr. **6**, 437 (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·220	0·456	0·826	1·238	1·942	2·760
dT	0·095	0·195	0·360	0·530	0·823	1·167
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00343	0700	1290	1900	2945	4173

Die *G*-Kurve liegt sehr bedeutend höher als die *S*-Kurve. Doch zeigt ein Vergleich mit den genauer bestimmten Gefrierpunktsdepressionen von Loomis[1]), die sich aber nur auf sehr verdünnte Lösungen beziehen, dass die Jonesschen wahrscheinlich um ca. 10% zu gross sind. Doch würde die extrapolierte *G*-Kurve von Loomis auch über der *S*-Kurve sich befinden. Da aber leider diese — auf Beckmanns Messungen beruhend — auch eine sie in die Höhe schiebende Korrektion zu bekommen hat, lässt sich über die wirkliche Lage der Kurven zu einander ein sicheres Urteil nicht erlangen. Von thermochemischen Daten ist nur die Lösungswärme gemessen worden; sie hat für 1 g den Betrag — 61·3 cal. (Rubner, nach Beilstein).

Organische Lösungsmittel.

In Betracht kommen hier nur Benzol und Eisessig. Die Siede- und Gefrierpunktsmessungen in Bezug auf diese Stoffe als Lösungsmittel stammen von Beckmann[2]) und sind wenig genau. Thermochemische Daten, Verdünnungs- oder auch nur Lösungswärmen, scheinen nicht bekannt zu sein. Daher ist weder eine Berechnung, noch eine Vergleichung mit dem Experiment möglich; es kann nur im besten Falle qualitativ der Sinn der Verdünnungswärme bei der Mitteltemperatur vorausgesagt werden.

II. Lösungsmittel Benzol.

Hierin sind für Benzoësäureanhydrid, Benzoësäure und Acetophenonoxim Bestimmungen vorhanden. Die Mitteltemperatur der Verdünnungswärme ist 43°.

Benzoësäureanhydrid.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0482	0·2118	0·548	0·781	1·138
τ	0·250	1·025	2·430	3·300	4·540
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00392	1608	3820	5200	7170

[1]) Wied. Ann. **51**, 500.
[2]) Gefrierpunkte: Diese Zeitschr. **2**, **715** (1888).
Siedepunkte: Diese Zeitschr. **6**, **437** (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·0540	0·1080	0·2173	0·4395
dT	0·139	0·275	0·517	0·957
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00429	0849	1595	2946

Die G-Kurve liegt über der S-Kurve; doch bei Berücksichtigung der Korrektion der letzteren wird die Lagerung unbestimmbar.

Benzoësäure.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0219	0·0464	0·1183	0·2134	0·3872
τ	0·060	0·125	0·310	0·550	0·983
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00094	0196	0486	0862	1542

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·241	0·519	0·238	0·278	0·140	0·294	0·558	0·881
dT	0·340	0·696	0·370	0·420	0·217	0·420	0·749	1·146
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01050	2148	1141	1297	0670	1297	2306	3526

Die S-Kurve liegt über der G-Kurve, was bei Berücksichtigung der Korrektion der ersteren sich nicht ändert; negative Verdünnungswärme bei 43°.

Acetophenonoxim.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0460	0·1053	0·3255	0·5525	0·741	0·954
τ	0·180	0·365	0·970	1·550	2·005	2·515
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00282	0571	1522	2434	3146	3950

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·059	0·158	0·259	0·464	0·675
dT	0·140	0·341	0·522	0·846	1·160
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00432	1052	1610	2604	3572

Die S-Kurve liegt über der G-Kurve, auch bei Berücksichtigung der Korrektion der ersteren. Die Divergenz ist sehr stark. Man muss daher auf eine grosse negative Verdünnungswärme schliessen.

III. Lösungsmittel Eisessig.

Hier liegen die Daten nur für Benzoësäure vor. Die Mitteltemperatur der Verdünnungswärme ist 67°.

Benzoësäure.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0696	0·3308	0·760	1·443
τ	0·270	1·215	2·650	4·770
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00449	2026	4434	8020

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·0598	0·149	0·239	0·428	0·632	1·011
dT	0·145	0·380	0·610	1·080	1·580	2.580
$\ln\frac{P_0}{P}$	0·00444	1163	1867	3302	4830	7870

Die *S*-Kurve liegt über der *G*-Kurve, auch nach Korrektur: Verdünnungswärme negativ. Die äusserst starke Divergenz ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass auch bei 17° Essigsäuredampf den Gasgesetzen nicht gehorcht (dichter ist), wie das notorisch bei 118° der Fall ist. Dann muss die nach der Clausiusschen Gleichung berechnete *G*-Kurve zu niedrig ausfallen, wodurch natürlich ihre Entfernung von der *S*-Kurve sich ungehörig vergrössert.

Hiermit ist das für unseren Zweck verwertbare Material erschöpft. Wie man zurückblickend erkennt, haben sich nur gute und auf konzentrierte Lösungen bezügliche Bestimmungen — die leider nur in geringer Anzahl vorhanden waren — als brauchbar erwiesen; sie aber gestatteten wirklich eine angenäherte quantitative Berechnung der Verdünnungswärmen. Als besonders schätzenswert erwiesen sich die von Smits herrührenden Präzisionsmessungen, und ich glaube sogar die Vermutung aussprechen zu dürfen, dass sich mit seinem vorzüglichen Siedeapparat allein ebenfalls eine Bestätigung der Kirchhoffschen Formel erbringen lässt, die diese wieder von einer anderen Seite her angreift. Man braucht nämlich nur den Manostaten auf alle möglichen Druckwerte zwischen etwa 368 mm und 760 mm — entsprechend den Wassersiedepunkten 80 und 100° — zu stellen, um in diesem Intervall aus Siedepunktsbestimmungen die Abhängigkeit des $\ln\frac{P_0}{P}$ von T vollständig zu ermitteln. Benutzt man hierbei Lösungen bis zu recht hohen Konzentrationen (etwa $n = 4$ und grösser), natürlich von Stoffen, die an sich eine grosse Verdünnungswärme bei 90° besitzen, und die ferner gut sieden (Salzlösungen), so wird die Änderung des $\ln\frac{P_0}{P}$ zwischen den beiden Grenztemperaturen trotz ihrer Nähe bis zu einigen Prozenten[1]) gehen.

---

[1]) Genauer gesprochen, nimmt der Wert von $\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{\ln\frac{P_0}{P}}$ für solche Substanzen mit n zu, für die man die Formel:

$$d\ln\frac{P_0}{P} = c_1 . n^2 \qquad (\alpha)$$

ansetzen kann (bezogen auf das feste Intervall dT, also für KCl, KNO_3, $NaCl$ etwa.

die sich sehr genau bestimmen lassen. Dann liesse sich hier für jede innerhalb des untersuchten Intervalles liegende Temperatur die Verdünnungswärme berechnen; denn man bekäme als Ergebnis eine Interpolationsformel für $Q(x_2) - Q(x_1)$, die ebenso wie $\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$ natürlich T enthielte.

Das **Ergebnis** der vorstehenden Arbeit ist folgendes:

Es wurde die Kirchhoffsche Formel für die Verdünnungswärme nach einer neuen Methode zu bestätigen versucht, indem nämlich allein Gefrier- und Siedepunkte konzentrierter Lösungen unter Verzicht auf Dampfdruckmessungen als Grundlage benutzt wurden.

Bei wässerigen Lösungen von KCl und KNO_3, für die sehr genaue und vollständige Daten vorlagen, und deren Verdünnungswärme zwischen 0 und 100° ihr Zeichen nicht zu wechseln scheint, konnte

---

Da nämlich angenähert immer gesetzt werden kann, wie die Erfahrung lehrt:

$$\ln \frac{P_0}{P} = c_2 . n \qquad (\beta)$$

(sogenanntes Wüllnersches Gesetz), so folgt aus (α) und (β) sofort durch Division die gewünschte Beziehung:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = \frac{c_1}{c_2} \cdot n. \qquad (\gamma)$$

Substanzen, für die hingegen:

$$d \ln \frac{P_0}{P} = c_3 . n \qquad (\delta)$$

gilt, wie Lävulose, sind für obigen Zweck viel weniger brauchbar; denn für sie folgt:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = \frac{c_3}{c_2}. \qquad (\varepsilon)$$

Für $NaCl$ werde nun kurz Gleichung (γ) auf die im Text geschilderten Verhältnisse übertragen. Für $n = 2$ ist bei diesem Salz, wenn $dT = 100$, nach S. 102:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = 7{\cdot}1\,\%_0;$$

also erhält man für $n = 4$ und $dT = 100$ für die betrachtete Grösse $14{\cdot}2\,\%_0$, und für $n = 4$, $dT = 20$, den oben angenommenen Fall, ca. $3\,\%_0$, eine ziemlich genau beobachtbare Zahl.

dieselbe für die Mitteltemperatur 50° quantitativ in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden.

Auch das übrige, doch meist weniger geeignete Material der Litteratur wurde verarbeitet und im einzelnen diskutiert. Es gestattete häufig, wenigstens die qualitative Übereinstimmung zu konstatieren; in einigen Fällen war eine quantitative Vergleichung der berechneten Verdünnungswärmen nur wegen Mangels an gemessenen unmöglich.

Zu dem zur Rechnung nötigen empirischen Material wurde für einige Stoffe (Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Citronensäure, Weinsäure) durch eine grössere Anzahl Siedepunktsbestimmungen beigetragen, die sich bis zu sehr hohen Konzentrationen erstrecken.

Über das Maxwellsche Gesetz $K = n^2$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

A. Batschinski.

Es lässt sich in bekannter Weise (s. z. B. Poincarés Electricité et Optique, 2. ed., p. 35 ff.) aus der Mossottischen Theorie von Dielektrika folgender Ausdruck für den Koëffizienten der Erfüllung vom Raume mit der Materie ableiten:

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}, \tag{A}$$

wo K den Dielektrizitätskoëffizienten bedeutet. Bei der Ableitung setzt man voraus, dass die kleinsten Partikelchen des Körpers eine sphärische Form besitzen, und ohne sich zu berühren, im Vakuum (Äther) zerstreut sind. Für diejenigen Stoffe, welche Maxwells Gesetz $K = n^2$ (n = Brechungsindex) befriedigen, haben wir aus dem obigen:

$$u = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \tag{B}$$

Da die Formel (A) ohne jede Beschränkung abgeleitet wird, so könnte man erwarten, dass in den Fällen, wo $K > n^2$ ist, die Formel (B) ungültig wird. In der That aber wissen wir umgekehrt, dass, wie die wohlbekannten Untersuchungen von Landolt, Brühl u. a. nachgewiesen haben, der letztgenannte Ausdruck (wegen der Additiveigenschaften von Funktion $M / d . n^2 - 1 / n^2 + 2$) für alle Flüssigkeiten und Gase als Raumerfüllungskoëffizient angenommen werden kann. Die Formel (A) versagt also in den Fällen, wo $K > n^2$ ist. Dieser Umstand lässt sich einfach erklären. Wie man leicht sich überzeugen kann, ist $K - 1 / K + 2$ im etwas allgemeineren Sinne kein Raumerfüllungskoëffizient, sondern vielmehr das Verhältnis v / V zwischen dem Teile v des Körpervolums,

in welchem die elektrische Kraft beim Gleichgewicht gleich Null ist, und dem sog. (scheinbaren) Volum des Körpers V. Im speziellen Falle, wenn die leitenden Partikel des Körpers sich nicht berühren, muss:

$$\frac{v}{V} = u$$

oder:

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{n^2-1}{n^2+2},$$

also:

$$K = n^2$$

sein; im allgemeinem aber ist das nicht der Fall. So z. B. wenn eine nicht geringe Anzahl von Partikelchen untereinander so in Berührung stehen, dass die Partikel auf der Oberfläche einer Sphäre vom Radius a schichtartig und gleichmässig angeordnet sind, so verhält sich ein derartiges Aggregat in Bezug auf elektrostatische Erscheinungen annähernd wie eine massive Kugel vom Radius a, und es wäre dann:

$$\frac{v}{V} > u,$$

$$\frac{K-1}{K+2} > \frac{n^2-1}{n^2+2},$$

$$K > n^2,$$

wobei die Differenz $K - n^2$ sehr gross sein kann. Das würde nicht stattfinden, wenn die in Berührung stehenden Partikelchen z. B. das ganze Innere einer Sphäre dicht erfüllten.

Es ist plausibel, diese Aggregation von Partikeln im speziellen Falle mit der „molekularen Association“ zu identifizieren. In der That befriedigen nicht das Gesetz $K = n^2$ meistenteils diejenigen Flüssigkeiten, welche unzweifelhaft associiert sind, z. B. Wasser, Alkohole, organische Säuren. Es giebt aber manche Ausnahmen, welche zeigen, dass Ungleichheit $K > n^2$ weder als notwendiges, noch als genügendes Zeichen der molekularen Association dienen kann. So z. B. für einige sich nicht associierende Flüssigkeiten hat man $K > n^2$ (Aceton: $K = 22$, $n^2 = 1{\cdot}85$; Methylformiat: $K = 10$, $n^2 = 1{\cdot}8$); und von der anderen Seite haben mehrere Flüssigkeiten, welche wahrscheinlich die Molekularkomplexe besitzen, den normalen Dielektrizitätskoëffizienten. Dieser Umstand kann leicht erklärt werden. Erstens können in der obgenannten schichtartigen Anordnung nicht nur die Moleküle, sondern auch die Atome eines Moleküls bestehen, was zur Erhöhung von K führen muss; zweitens kann ein Komplex von Molekülen so beschaffen sein, dass die (nicht

notwendig kugelartigen) Moleküle dicht nebeneinander zusammengedrängt sind, und die bleibenden Zwischenhohlräume sehr gering sein müssen, weshalb die Differenz $K - n^2$ klein sein muss.

Es ist leicht einzusehen, dass auf Grund unserer Ansicht auf die Bedeutung des Koëffizienten u die Funktion $M/d \,.\, K - 1/K + 2$ (wo M die molekulare Masse, d die Dichte ist) als fähig zu den Veränderungen in Abhängigkeit vom Drucke und von der Temperatur sich erweist (was die Erfahrung bestätigt). Diese Veränderungen können von zweierlei Ursachen abhängen: 1. von der vor sich gehenden molekularen Dissociation, bezw. Association; 2. von den möglichen Deformationen eines jeden Moleküls-, resp. Atomkomplexes.

Moskau, Universität, Mai 1901.

Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.

(Antwort an Herrn W. Raudnitz.)

Von

G. Bredig.

Herr W. Raudnitz hat unter obigem Titel[1]) Einwände dagegen erhoben, dass bei den von Müller von Berneck, Ikeda und mir[2]) beobachteten Erscheinungen die lähmende Wirkung gewisser Gifte auf die Superoxydkatalyse als eine Beeinflussung des Katalysators erklärt werden kann. Herr Raudnitz führt hierzu die von ihm untersuchte katalytische Wirkung der Milch auf H_2O_2 an, welche, wie nach den altbekannten Versuchen von Schönbein[3]) und Jacobson[4]) mit Blut und Fermenten und von E. Buchner mit Zymase[5]) zu erwarten war, ebenfalls durch Blausäure gelähmt wird und bei Verdunstung der Blausäure auch vollständig wiedererscheinen kann. Solche vollständige Wiedererholungen, ja sogar Verstärkung der katalytischen Wirkung nach vorheriger Vergiftung waren übrigens von Ikeda und mir auch bei der *CO*-Vergiftung des Platins gefunden worden.

Herr Raudnitz behauptet nun, eine solche Erholung der katalytischen Wirkung spreche „im Vorhinein dagegen, dass die Blausäure den Katalysator beeinflusse."

Man kann diesen Schluss von Herrn Raudnitz in keiner Weise anerkennen, falls er nicht in seiner in Aussicht gestellten Publikation andere und bessere Gründe für denselben anzuführen vermag. Mit dem Erholungsphänomen ist auch eine Wirkung des Giftes auf den Katalysator durchaus verträglich: Nehmen wir z. B. an, die Blausäure gebe mit dem Platin (eventuell unter Mitwirkung des Sauerstoffs) oder mit den Katalysatoren des Blutes, der Milch und der Enzymlösungen eine „lockere" chemische Verbindung (vergl. E. Buchner l. c.) oder

---

[1]) Diese Zeitschr. **37,** 551 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **31,** 258 (1899); **37,** 1 (1901). Vergl. auch Bredig und Reinders, ebendas. **37,** 323 (1901).

[3]) Journ. für prakt. Chemie (1) **105,** 202; diese Zeitschr. **31**, 263. 328 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **16**, 340 (1892).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 570 (1898).

werde von ihnen ab- oder adsorbiert. Solche „lockere“ Bindung, mag sie nun chemisch oder durch Lösung oder durch Adsorption zustandekommen, ist offenbar durch einen immerhin noch erheblichen Dampfdruck der Blausäure charakterisiert[1]), etwa wie die „lockere“ Bindung des Krystallwassers in den verwitternden Krystallhydraten oder des Ammoniaks in seinen Chlorsilberverbindungen oder bei der Adsorption durch Kohle. Aus solcher „lockerer“ Bindung lassen sich Wasser und Ammoniak infolge ihres noch merklichen Dampfdruckes oft ebenso leicht durch einen Luftstrom bis nahe zum Status quo ante wieder entfernen[2]), wie die Blausäure aus dem Blut, aus der Zymase oder aus der Milch. Man sieht also, dass der Versuch des Herrn Raudnitz in keiner Weise gegen eine solche inaktivierende, aber leicht wieder aufzulösende Bindung der Blausäure durch den Katalysator geltend gemacht werden kann.

Herr Raudnitz zieht aus seiner also unbewiesenen Behauptung, dass durch die Gifte nicht der Katalysator beeinflusst werde, den anscheinend ganz plausiblen Schluss, dass dann „jede Wasserstoffsuperoxydkatalyse, durch welchen anorganischen oder organischen Stoff immer sie hervorgerufen wird, im allgemeinen durch die einzelnen Katalysengiftein der gleichen Weise gehemmt werden wird“. Auf den ersten Blick scheinen die Thatsachen auch so zu liegen, wenn man den von mir in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern gefundenen Parallelismus zwischen Platin-, Ferment- und Blutkatalyse des H_2O_2 betrachtet.

Es sind aber von uns zweifellose Ausnahmen gefunden worden, die diesem Schlusse des Herrn Raudnitz also zuwider sind und damit auch seine Prämisse widerlegen. So findet sich z. B. die Giftwirkung des Thiosulfats für die Platinkatalyse[3]) bei den Blut- und Enzymkatalysen nicht wieder. Dagegen ist ein deutlicher Parallelismus der Giftwirkungen bei demselben Katalysator (Platin) aber in verschiedenen Katalysen konstatiert worden[4]).

Herr Raudnitz spricht sich ferner ohne Beweise, die ich aber vielleicht in seiner späteren Arbeit erwarten darf, für die Hypothesen Schönbeins[5]) u. a. aus, nach welchen durch die Gifte das eventuell in der Reaktion intermediär gebildete Ozon oder ein Superoxyd zerstört wird. Man kann aber mit Recht mindestens[6]) verlangen, dass

[1]) Vergl. z. B. die Cyanhydrine: Meyer-Jacobson, Organ. Chemie **1**, 741.

[2]) Auch durch Verbrennung der Blausäure kann dieser aktive Status quo ante des Katalysators wieder hergestellt werden: vergl. diese Zeitschr. **37**, 11 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **37**, 62—66 (1901).

[4]) Vergl. Ernst, Diese Zeitschr. **37**, 483 (1901).

[5]) Vergl. Bodländer, Über langsame Verbrennung, S. 407. Stuttgart 1899.

[6]) Vergl. Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.) S. 517.

man ein solches Zwischenprodukt der Reaktion erst nachweist[1]), ehe man es für die Erscheinung verantwortlich macht. Herr Ernst hat nun bei Untersuchung der Platinkatalyse des Knallgases sein Augenmerk gerade direkt auf diese Hypothesen gerichtet[2]), aber in keinem Falle die Bildung von Ozon oder Superoxyd beobachtet.

Man ist also genötigt, die Schlüsse des Herrn Raudnitz bis jetzt als unbewiesen anzusehen, wenn auch Fälle denkbar wären, wo sie zutreffen würden. Meines Wissens habe ich mich denn auch in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern bisher in keiner Weise an eine starre und einseitige Erklärung der Giftwirkungen gebunden, sondern wir hielten hier eine grosse Mannigfaltigkeit der Gründe für möglich. Unrichtig ist demnach auch die Behauptung von Herrn Raudnitz, wir hätten „einzig und allein die Möglichkeiten, wie der Katalysator durch die Gifte beeinflusst werden könnte", besprochen. Er hat nämlich übersehen, dass Bredig und Ikeda auf S. 64 ihrer Arbeit auch die Wirkung der Gifte auf den „im Platin gelösten oder absorbierten oder chemisch gebundenen Sauerstoff", also nicht die Wirkung auf den Katalysator (das Platin), im Anschluss an eine Theorie von Haber[3]) besprochen haben. Diese Erklärung kommt übrigens den von Herrn Raudnitz anscheinend bevorzugten, aber bis jetzt von ihm in keiner Weise bewiesenen Hypothesen nach Schönbein, Traube, Engler etc. ziemlich nahe.

---

[1]) Ein solcher Nachweis ist z. B. in einem anderen Falle erst neuerdings Herrn Brode (diese Zeitschr. **37**, 257. **1901**) gelungen.

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 456 (**1901**).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 40 (1898).

Leipzig, Physik. chem. Institut, Juli 1901.

Berichtigung.

Von

Hans Jahn.

Zu meinem Bedauern sehe ich mich genötigt, meiner jüngst erschienen Abhandlung über das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte, in der ich auf Grund einer thermodynamischen Untersuchung eine neue Gleichung für die Dissociationsisotherme gelöster Elektrolyte aufgestellt habe, als hinkenden Boten eine Berichtigung nachzusenden. Nicht dass ich an der Formel selber irre geworden wäre. Ich halte dieselbe vielmehr aufrecht, denn gegen die thermodynamische Ableitung derselben ist kein ernstlicher Einwand zu erheben, und die ihr zu Grunde liegende Voraussetzung, dass die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen selbst in verdünnten Auflösungen der stark dissociierten Elektrolyte auf eine Wechselwirkung der freien Ionen unter einander zurückzuführen sei, ist die physikalisch am nächsten liegende und die plausibelste, die wir derzeit machen können.

Ich habe mich aber im Laufe einer sehr lebhaften und für mich sehr wertvollen brieflichen Diskussion mit meinem verehrten Kollegen W. Nernst davon überzeugt, dass das Zahlenmaterial, welches mir eine ziemlich befriedigende Bestätigung der neuen Isotherme — wie ich heute sagen muss — vortäuschte, durchaus fehlerhaft ist.

Nernst hat von dem ersten Augenblicke an, wo ich ihm brieflich von den mich beschäftigenden Gedanken Mitteilung machte, das Bedenken erhoben, man könne nicht Abweichungen von den Gasgesetzen mit Hilfe von Zahlen, denen die Gasgesetze zu Grunde liegen, erklären. Dass die einfachen van't Hoffschen Gesetze nicht mehr streng gültig sein konnten, sowie man eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Ionen annahm, konnte keinem Zweifel unterliegen. Darüber war ich mir auch vollkommen klar, da ja die modifizierten Gesetze für die Gefrierpunktserniedrigung, den osmotischen Druck u. s. w. sehr leicht mit Hilfe meiner Formeln abzuleiten waren. Das Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung wird z. B.:

$$c + C = \frac{r}{R T_0^2}(T_0 - T) + \frac{C^2}{2} \log \lambda.$$

wenn ich die Bezeichnungen meiner Abhandlung beibehalte. Ich glaubte aber irrtümlicherweise, das mit dem Quadrat der Ionenkonzentration multiplizierte Glied vernachlässigen zu können, während Herr Nernst mir überzeugende Beweise dafür erbrachte, dass die betreffenden Terme wenn auch absolut klein, relativ viel zu gross sind, um die aus den einfachen van't Hoffschen Gesetz berechneten Ionenkonzentration zu irgendwelchen Schlüssen benutzen zu können. Danach wird das gesamte auf so berechneten Konzentrationen fussende Zahlenmaterial hinfällig.

Sonach ist das Resultat aller Diskussionen und Rechnungen, dass eine strenge experimentelle Prüfung der Ionentheorie für stark dissociierte Elektrolyte derzeit nicht durchführbar ist, weil wir kein einwandfreies Mittel besitzen, um die Konzentration der Ionen zu bestimmen, so wie die einfachen Gasgesetze ungültig werden. Der Ausdruck:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

wird unbrauchbar, nicht obgleich, sondern gerade weil die mit seiner Hilfe berechneten Ionenkonzentrationen sehr angenähert mit denen übereinstimmen, die man unter Benutzung der einfachen Gasgesetze berechnet, und von der Ungültigkeit der letzteren für stark dissociierte Elektrolyte sind wir nun genügend unterrichtet.

Wie man die neue Gleichung der Dissociationsisotherme wenigstens mit sehr grosser Annäherung prüfen kann, darüber bin ich bereits im Reinen. Ob aber der von mir geplante Weg, auf dem man nicht unbedeutenden experimentellen Schwierigkeiten begegnen wird, gangbar ist, können erst die Messungen entscheiden, die ich bereits in Angriff genommen habe.

Ich resumiere mich also dahin, dass ich den theoretischen Teil meiner letzten Abhandlung voll und ganz aufrecht erhalte, die experimentelle Prüfung dieser Theorie aber als derzeit noch ausständig bezeichnen muss.

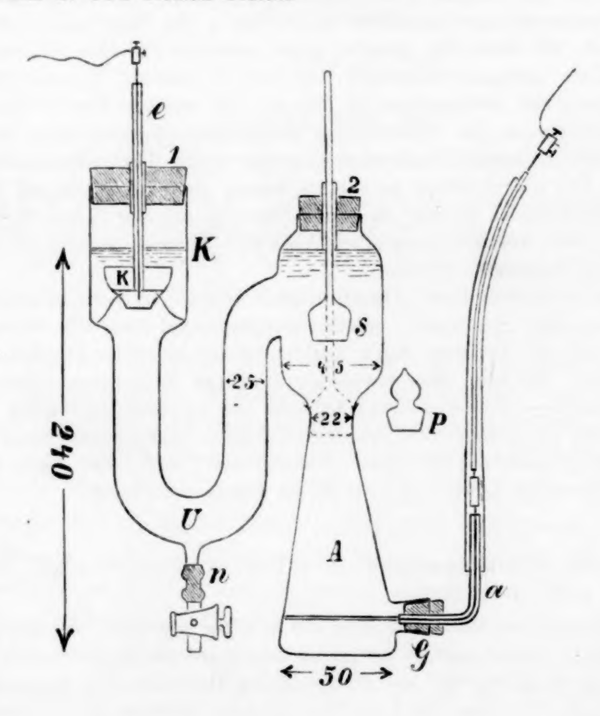
Berlin, Juli 1901.

Nachtrag

zu dem Aufsatz: „Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen“.

(Band **37**, Seite 673ff. dieser Zeitschrift.)

Infolge eines Irrtums ist die folgende Figur ausgelassen worden. Sie hätte auf S. 634 stehen sollen.



Bücherschau.

Qualitative chemical analysis, organic and inorganic von F. Mollwo Perkin. VIII + 266 S. London, New-York and Bombay Longmans, Green & Co. 1901.

Das vorliegende, für den Anfänger bestimmte Lehrbuch zeichnet sich vor seinen Genossen dadurch aus, dass es einen ernsthaften Versuch darstellt, die neueren Anschauungen der Chemie, insbesondere den Ionenbegriff, in die tägliche Praxis des Unterrichts einzuführen. Dass dies mit gutem, ja ausgezeichnetem Erfolg möglich ist, davon hat sich der Berichterstatter reichlich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, wenn in seiner Gegenwart beim „Verbandsexamen" die frisch ausgebildeten Analytiker ihre allgemeinen Kenntnisse zur Geltung zu bringen hatten. Es ist überaus erfreulich, die Sicherheit und Freiheit zu beobachten, mit welcher die Begriffe Ion, komplexe Verbindung, Löslichkeitsprodukt u. s. w. gehandhabt und auf einzelne Fälle angewendet werden. Die in den älteren Anschauungen aufgewachsene Generation macht sich in der That keine richtige Vorstellung davon, wie leicht die neueren, konsequenteren und rationelleren Begriffe von dem jungen Chemiker aufgefasst und benutzt werden. Ein unverdächtiges Zeugnis dafür bietet insbesondere die Wärme, mit welcher diese Dinge von den künftigen Lehrern an den Mittelschulen aufgenommen werden, denen der Unterrichtswert derselben alsbald ins Bewusstsein tritt. In der That werden sich manche Kollegen an den Universitäten zu beeilen haben, wenn nicht die auf den Realgymnasien ausgebildeten Füchse im ersten Semester aus der Schule in ihre Vorlesungen mit entwickelteren chemischen Ansichten kommen sollen, als ihnen an der Universität dargeboten werden.

Was das vorliegende Buch anlangt, so stellt es eine Art Vermittelung zwischen dem Alten und dem Neuen dar. Solche Übergänge sind natürlich notwendig, sie machen es aber den Schülern, deren Ausbildungszeit in solche Epochen fällt, besonders schwer. Bei den eben erwähnten günstigen Erfahrungen lässt sich indessen absehen, dass in den späteren Auflagen des vorliegenden Buches, die nach seiner sonstigen verständigen und praktischen Anlage bald erwartet werden dürfen, dieser Übergang immer vollständiger vollzogen sein wird. Erst dann kann der volle Wert der neuen Lehre ungestört in die Erscheinung treten. *W. O.*

Die Theorie des Bleiakkumulators von F. Dolezalek. VII + 122 S. Halle a. S. W. Knapp 1901. Preis M. 6.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift sind die Arbeiten des Verf. über die Vorgänge im Bleisammler bekannt, und so bedarf es keines besonderen Hinweises, dass ein Buch, in welchem alles, was auf diesem Boden Haltbares und Brauchbares geleistet worden ist, nicht nur dem Praktiker, sondern insbesondere auch dem Lehrer willkommen sein wird. Dass die Darstellung auf dem Standpunkte der gegenwärtigen wissenschaftlichen Entwickelung steht, ist gleichfalls selbstverständlich. So ist denn in der That ein gutes und erfreuliches Werk gethan.

Die Ausstattung ist gut, doch ist der Preis von 6 Mark für ein Buch von nur wenig mehr Bogen unbillig hoch angesetzt. *W. O.*

Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens starker Elektrolyte.

Von

Otto Sackur.

(Mit 1 Figur im Text.)

Theoretischer Teil.

Es ist eine seit längerer Zeit bekannte Thatsache, dass man die an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen auftretende Potentialdifferenz beliebig klein machen und praktisch vernichten kann durch den überschüssigen Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten, d. h. eines solchen, der mit dem ersten ein gemeinsames Ion besitzt. Dieser Kunstgriff wurde z. B. auf Anregung von Nernst von Bugarszky[1]) angewandt, um den für seine Zwecke störenden Einfluss einer solchen Flüssigkeitskette zu beseitigen, und aus der allgemeinen Planckschen Theorie der Flüssigkeitsketten theoretisch begründet. Der exakte analytische Ausdruck für die Beeinflussung dieser Potentialdifferenz durch einen beliebig konzentrierten gleichionigen Zusatz wurde zuerst von Abegg und Bose[2]) auf Grund der Nernstschen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen[3]) für verdünnte Lösungen binärer Elektrolyte aufgestellt.

Zur Ableitung wurde die bei der Diffusion geleistete osmotische Arbeit gleich der gewonnenen elektrischen gesetzt. Befindet sich in den Lösungen 1 und 2 das Salz KA in den Konzentrationen c und $c + dc$, das Salz KA' in beiden in derselben Konzentration γ, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass beide Salze vollständig in ihre Ionen gespalten sind, die an der Berührungsstelle auftretende Potential-

[1]) Diese Zeitschr. **14,** 150ff. (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **30,** 545ff. (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 129ff. (1889).

differenz:

$$d\varphi = -\frac{RT}{\varepsilon}\cdot\frac{(u-v)\,dc}{c(u+v)+\gamma(u+v')}.$$

Hier bedeutet ε die bekannte Faradaysche Konstante (= 96540 C), R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, u, v die Beweglichkeiten des Salzes KA, v' die des Anions A'. Hat das Salz KA in beiden Lösungen die endliche Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_2$, so ergiebt sich durch Integration, da ausser c alle Grössen konstant sind:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon}\cdot\frac{u-v}{u+v}\ln\frac{c_1+\gamma\dfrac{u+v'}{u+v}}{c_2+\gamma\dfrac{u+v'}{u+v}}. \tag{1}$$

Sind die Elektrolyte nicht vollständig dissociiert, so bedeuten c_1, c_2 und γ die bezüglichen Ionenkonzentrationen, unter der Voraussetzung, dass der Dissociationsgrad des hinzugesetzten Elektrolyten KA' trotz der Beeinflussung durch KA in beiden Lösungen nicht merklich verschieden ist, da die nicht dissociierten Molekeln an der Stromleitung keinen Anteil haben.

Für $\gamma = 0$ geht die Formel in die bekannte Nernstsche Formel:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\ln\frac{c_1}{c_2}$$

über, für:

$$\gamma = \infty$$

wird:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 0.$$

Planck[1]) hat eine ganz allgemeine Gleichung für die an der Berührungsstelle zweier Lösungen von beliebig vielen Elektrolyten beliebiger Konzentrationen entstehende Potentialdifferenz abgeleitet. Dieselbe hat die Form:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon}\ln\xi, \tag{2}$$

worin ξ definiert ist durch die transzendente Gleichung:

$$\frac{\xi U_1 - U_2}{V_1 - \xi V_2} = \frac{\ln\dfrac{c_1}{c_2} - \ln\xi}{\ln\dfrac{c_1}{c_2} + \ln\xi}\cdot\frac{\xi c_1 - c_2}{c_1 - \xi c_2}.$$

Hierin bedeutet: $U_1 = uc_1 + u'c_1' + u''c_1'' + \cdots$,

$$V_1 = vc_1 + v'c_1' + v''c_1'' + \cdots,$$

und entsprechend U_2 und V_2 die Summe der Produkte der einzelnen Ionenkonzentrationen mit ihren Beweglichkeiten in den Lösungen 1 und 2.

[1]) Wied. Ann. **40**, 561.

Setzt man in diese allgemeine Gleichung die für den oben beschriebenen Spezialfall zutreffenden Bedingungen:

$$U_1 = uc_1 + u\gamma, \qquad U_2 = uc_2 + u\gamma,$$
$$V_1 = vc_1 + v'\gamma, \qquad V_2 = vc_2 + v'\gamma$$

ein, so geht die Gleichung (2) nicht immer in die Abegg-Bosesche Gleichung (1) über (worauf Herr Prof. Planck in liebenswürdiger Weise Herrn Prof. Abegg brieflich aufmerksam machte), sondern nur für:

$$c_1 = c_2,\ \gamma = 0,\ \gamma = \infty \text{ und } v = v'.$$

In allen anderen Fällen weisen die beiden Gleichungen erhebliche Differenzen auf.

Im folgenden soll zu zeigen versucht werden, dass für den hier vorliegenden Fall $\gamma =$ Konst. die Gleichung (1) richtig ist, während die Anwendung von (2) für diesen Spezialfall nicht gestattet ist.

Zu diesem Zwecke soll die Gleichung (1) zunächst noch auf einem etwas anderen, rein thermodynamischen Wege nach dem Vorgange von Jahn[1]) abgeleitet werden.

Betrachten wir eine cylindrische Flüssigkeitssäule, deren Axe mit der **X**-Axe parallel ist, und die aus einer verdünnten Lösung der Elektrolyte KA und KA' besteht. Die Ionenkonzentration von KA sei c, eine stetige Funktion von x, während die Ionenkonzentration von KA', γ in der ganzen Säule konstant sei. Ist F die freie Energie einer gelösten Molekel, dann wirkt bei der Diffusion von Orten grösserer freier Energie zu solchen von geringerer auf jede Molekel die treibende Kraft $-\frac{dF}{dx}\cdot$ Nun ist, wenn u die Energie und s die Entropie einer Molekel bedeuten: $$F = u - T.s.$$
und nach Planck[2]): $$s = \sigma - R \ln C.$$

σ ist eine nur von Temperatur und Druck abhängige Konstante, R die Gaskonstante, C die Konzentration der gelösten Molekel. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, dass die Anzahl der gelösten Molekeln klein gegen die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels ist, und dass bei einem durch Veränderung des Druckes und der Temperatur theoretisch immer zu verwirklichenden Übergange der Lösung in den Gaszustand sich die Anzahl der gelösten Molekeln nicht ändert, d. h. die Gültigkeit der van't Hoffschen Gesetze für verdünnte Lösungen. Danach ergiebt sich die freie Energie:

$$F = u - T(\sigma - R \ln C)$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 1 (1900).

[2]) Thermodynamik S. **210 ff.**

und die treibende Kraft:

$$-\frac{dF}{dx} = -\frac{RT}{C} \cdot \frac{dC}{dx}.$$

Die Anzahl der durch diese Kraft in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebenen Kationen K ist also:

$$N'_K = -u(c+\gamma)\frac{dF}{dx} = -RTu\frac{d(c+\gamma)}{dx} = -RTu\frac{dc}{dx},$$

der Anionen A: $N'_A = -vc\frac{dF}{dx} = -RTv\frac{dc}{dx}$,

der Anionen A': $N'_{A'} = -v'\gamma\frac{dF}{dx} = 0$,

der nicht dissociierten Molekeln KA:

$$N = -wc_0\frac{dF}{dx} = -RTw\frac{dc_0}{dx},$$

wenn c_0 die Konzentration der nichtgespaltenen Molekeln und w ihre Beweglichkeit bedeuten.

Beträgt ferner das Potential der gesamten freien Elektrizität dieser Lösung φ, so werden die freien Ionen durch das Potentialgefälle $-\frac{d\varphi}{dx}$ getrieben, und zwar beträgt die Anzahl der in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebenen Kationen K:

$$N''_K = -u\varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

der Anionen A: $N''_A = +v\varepsilon c\frac{d\varphi}{dx}$,

der Anionen A': $N''_{A'} = +v'\varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx}$.

Die Gesamtheit der in der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passierenden Kationen ist also:

$$N_K = -RTu\frac{dc}{dx} - \varepsilon u(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

die Gesamtheit der Anionen:

$$N_A = -RTv\frac{dc}{dx} + \varepsilon(vc+v'\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

die Gesamtheit der ungespaltenen Molekeln:

$$N = -wRT\frac{dc_0}{dx}.$$

Bei der elektrolytischen Stromleitung transportiert jedes Anion die Elektrizitätsmenge $-\varepsilon$, jedes Kation die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$, während die

undissociierten Molekeln sich an derselben nicht beteiligen. Die Stromdichte ergiebt sich also zu:

$$J = -\varepsilon R T (u - v) \frac{dc}{dx} - \varepsilon^2 [vc + v'\gamma + u(c + \gamma)] \frac{d\varphi}{dx},$$

und für den stromlosen Zustand $J = 0$:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{(u - v)\frac{dc}{dx}}{c(u + v) + \gamma(u + v')}. \tag{3}$$

Diese Gleichung kann auch aus der von Planck[1]) für den allgemeinen Fall beliebig vieler Elektrolyte beliebiger Konzentrationen abgeleiteten Differentialgleichung:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{d\frac{(U - V)}{dx}}{U + V}$$

durch Einsetzen der Bedingungen:

$$U = u(c + \gamma), \qquad V = vc + v'\gamma$$

(vgl. Seite 9) erhalten werden, ebenso aus der von ihm ebenfalls auf energetischem Wege[2]) abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{+ v' \frac{dc'}{dx} + v'' \frac{dc''}{dx} + \cdots}{a' v' c' + a'' v'' c'' + \cdots},$$

wo $c' \ldots$ die einzelnen Ionenkonzentrationen, $a' \ldots$ ihre Wertigkeiten und $v' \ldots$ ihre Beweglichkeiten bedeuten.

Die Integration der Gleichung (3)[3]), die uns die Grösse der zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2 herrschenden Potentialdifferenz angeben würde, ist jedoch nicht möglich, wenn wir nicht eine Flüssigkeitssäule von stetig veränderlicher Konzentration, sondern zwei sich berührende homogene Lösungen von verschiedener Konzentration haben; denn an der Berührungsstelle macht die Funktion c einen Sprung, und der Differentialquotient $\frac{dc}{dx}$ verliert seine Bedeutung. Es wird sich jedoch an der Berührungsstelle eine Grenzschicht von, wenn auch kleiner, so doch endlicher Dicke δ bilden, in welcher das Konzentrationsgefälle stetig ist. Was für eine Funktion von x nun c in dieser Grenzschicht sein wird, kann man aus Gleichung (3) nicht erkennen. Man kommt daher mit der aus den thermodynamischen Grundgleichungen abgeleiteten

[1]) Wied. Ann. **39**, 178. [2]) Wied. Ann. **44**, 405.
[3]) Vergl. Planck, Wied. Ann. **40**, 562 ff.; **44**, 407.

Gleichung (3) nicht aus, sondern muss zur Lösung der Aufgabe auf die allgemeinen Bewegungsgleichungen bei der Diffusion zurückgreifen, um den stationären Zustand zu erkennen, der sich in der Grenzschicht einstellen wird.

Es ist[1]) die Diffusionsgeschwindigkeit einer positiven Ionenart in bekannter Bezeichnungsweise:

$$\frac{dC}{dt} = +uR\frac{d^2C}{dx^2} + u\varepsilon d\frac{\left(C\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right)}{dx},$$

und die einer negativen Ionenart: (4)

$$\frac{dC}{dt} = +vR\frac{d^2C}{dx^2} - v\varepsilon d\frac{\left(C\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right)}{dx}.$$

Da die räumlichen Differentialquotienten in der Grenzschicht anfänglich sehr gross sind, so müssen es auch die zeitlichen sein. Dieser Zustand wird sich aber rasch ändern, und die Potentialdifferenz wird erst einen konstanten, der Messung zugänglichen Wert haben, wenn die zeitlichen Differentialquotienten gegen die räumlichen verschwinden, d. h. wenn die rechten Seiten der Gleichungen (4) gleich 0 werden. Wir erhalten also in unserem Falle für die Kationen K:

$$R\frac{d^2(c+\gamma)}{dx^2} + \varepsilon\frac{d\left[(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx} = 0,$$

für die Anionen A:

$$R\frac{d^2c}{dx^2} - \varepsilon\frac{d\left[c\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx} = 0,$$

für die Anionen A':

$$R\frac{d^2\gamma}{dx^2} - \varepsilon\frac{d\left[\gamma\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx} = 0,$$

und nach Integration:

$$\text{a.}\quad R\frac{d(c+\gamma)}{dx} + \varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx} = R\frac{dc}{dx} + \varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx} = A,$$

$$\text{b.}\quad R\frac{dc}{dx} - \varepsilon c\frac{d\varphi}{dx} = B',$$

$$\text{c.}\quad R\frac{d\gamma}{dx} - \varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx} = -\varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx} = B''.$$

A, B', B'' sind Integrationskonstanten.

---

[1]) Planck, loc. cit.

Durch Addition dieser drei Gleichungen ergiebt sich:

$$2R\frac{dc}{dx} = A + B' + B'' = A + B,$$

wenn:

$$B = B' + B''$$

ist, und nach nochmaliger Integration:

$$2Rc = (A + B)x + \text{konst.}$$

Die Konzentration des Anions A ist also im stationären Zustande der Grenzschicht eine lineare Funktion von x.

Die Konzentration von A an den Enden der Grenzschicht sei c_1 und c_2. Zählen wir x von dem einen Ende der Grenzschicht an, so ist:

$$2R(c_1 - c_2) = \int_0^\delta (A + B)\,dx = (A + B)\delta.$$

Ferner ist konst. $= 2Rc_2$, mithin:

$$c = \frac{c_1 - c_2}{\delta}\cdot x + c_2.$$

Setzen wir diesen Wert von c in die Differentialgleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\frac{RT}{\varepsilon}(u - v)\cdot\frac{c_1 - c_2}{\delta}}{\left(\frac{c_1 - c_2}{\delta}\cdot x + c_2\right)(u + v) + \gamma(u + v')}$$

und durch Integration zwischen 0 und δ:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon}(u - v)\frac{(c_1 - c_2)}{\delta}\int_0^\delta \frac{dx}{\left(\frac{(c_1 - c_2)}{\delta}x + c_2\right)(u + v) + \gamma(u + v')}$$

$$= -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{u - v}{u + v}\ln\frac{c_1(u + v) + \gamma(u + v')}{c_2(u + v) + \gamma(u + v')}.$$

Diese Gleichung ist mit der von Abegg und Bose (loc. cit.) abgeleiteten identisch. Die Anwendung der allgemein gültigen Planckschen Gleichung (2) auf den speziellen Fall $\gamma =$ konst. ist nicht statthaft, da dieselbe unter der Voraussetzung, dass sämtliche Konzentrationen mit der Raumkoordinate veränderlich sind, durch Integration gewonnen ist. Das Konstantsetzen der Veränderlichen nach der Integration führt in diesem Falle zu einem anderen Resultate wie das Einsetzen in die Differentialgleichung mit nachheriger Integration, welch letztere Operation unter allen Umständen richtig ist.

Ist nämlich γ variabel, so wird, wie eine einfache Überlegung zeigt,

$c + \gamma$ ebenfalls in der Grenzschicht eine lineare Funktion von x sein, der Nenner der rechten Seite der Differentialgleichung (3) wird es aber nicht immer sein, sondern nur für einzelne Fälle, z. B. $v = v'$, für die, wie oben erwähnt, die allgemeine Gleichung (2) in die Gleichung (1) übergeht. Ist aber dieser Nenner nicht linear, so wird die Integration zu einer komplizierten Funktion führen, die durch nachträgliches Einsetzen von $\gamma =$ konst. nicht notwendig in die Gleichung (1) übergehen muss[1]). Der innere Grund dafür, dass für $v = v'$ die allgemeine Gleichung (2) zur Gleichung (1) führt, besteht wohl darin, dass die Elektrolyte KA und KA', wenn ihre Ionenbeweglichkeiten gleich sind, nur als ein einziger Elektrolyt aufzufassen sind, dessen Konzentration zwischen den Zahlenwerten $c_1 + \gamma$ und $c_2 + \gamma$ variiert. Denn die Verschiedenheit der beiden Elektrolyte in elektrischer Beziehung besteht nur in der verschiedenen Beweglichkeit ihrer Ionen. Für den Fall eines einzigen Elektrolyten geht aber Gleichung (1) wie Gleichung (2) in die bekannte Nernstsche Gleichung:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

über.

Eine experimentelle Prüfung der Planckschen Gleichung (2) für den speziellen Fall zweier gleichioniger Elektrolyte, von denen der eine eine konstante Konzentration besitzt, ist zur Zeit noch nicht möglich, da wir die Grössen U_1, U_2, V_1, V_2 nicht kennen. Wir besitzen nämlich noch keine Methode, die Ionenkonzentration eines Gemisches zweier Elektrolyte zu bestimmen. Dagegen können wir Gleichung (1) experimentell prüfen, da wir alle in ihr auftretenden Grössen messen können. Der Quotient $\frac{c_1(u + v) + \gamma(u + v')}{c_2(u + v) + \gamma(u + v')}$ ist nämlich gleich dem Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$, da sich nach der Theorie von Kohlrausch das Leitvermögen eines Gemisches additiv aus dem der einzelnen Komponenten zusammensetzt[2]). In welchem Masse dasselbe gemessen wird, ist gleichgültig, da ja nur das Verhältnis in die Formel eintritt, und in diesem der Proportionalitätsfaktor herausfällt.

Aber auch die Prüfung der Gleichung (1) stösst auf Schwierigkeiten, da die an der Berührungsstelle zweier Lösungen auftretende Potentialdifferenz für sich allein der Messung nicht zugänglich ist. Die Elektroden, die die Verbindung des metallischen Stromkreises mit dem flüs-

[1]) Vergl. z. B. Stolz, Grundzüge der Differential- und Integralrechn. **1**, 440 ff.
[2]) Vergl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, S. 361.

sigen herstellen, weisen ja selbst Potentialdifferenzen mit den sie berührenden Lösungen auf, so dass nur die Summe von mindestens drei Potentialsprüngen, der beiden an den Elektroden und dem an der Berührungsstelle der Lösungen, direkt gemessen werden kann.

Um die Grösse des letzteren kennen zu lernen, stehen zwei Wege offen. Erstens nämlich kann man einerseits die oben beschriebene Summe messen, andererseits die an der Berührung der Elektroden mit der Lösung auftretenden Potentialsprünge einzeln durch Vergleichung mit einer Normalelektrode und so die gesuchte E. K. durch Subtraktion berechnen. Zweitens aber kann man eine solche Kombination von Konzentrationsketten herstellen, dass sich sämtliche Potentialsprünge mit Ausnahme der gesuchten zu 0 addieren. Dieser letztere Weg wurde zur Prüfung der Gleichung (1) eingeschlagen.

Eine solche Kombination ist z. B.:

$$AgAgCl \overset{\pi_1}{\Big|} \begin{matrix} KCl = c_1 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_2}{=} \begin{matrix} KCl = c_2 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_3}{\Big|} AgClAg$$

$$AgAgCl \overset{\pi_4}{\Big|} \begin{matrix} LiCl = c_2 \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_5}{=} \begin{matrix} LiCl = c_1 \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_6}{\Big|} AgClAg.$$

Die gesamte elektromotorische Kraft dieser Kette setzt sich additiv aus 6, durch die Ziffern 1 bis 6 bezeichneten Potentialsprüngen zusammen, deren Grösse sich nach der Nernstschen Theorie einzeln berechnen lässt. Es sei P die Lösungstension einer Silber-Chlorsilberelektrode in der Lösung eines Chlorids. Diese Grösse ist nur abhängig von der Beschaffenheit der Elektrode und des Lösungsmittels, also unabhängig von der Natur und der Konzentration aller in Lösung befindlichen Ionen. Dann ist in der Nernstschen Bezeichnungsweise:

$$\pi_1 = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_K - v_{Cl}}{u_K + v_{Cl}} \ln \frac{c_1 (u_K + v_{Cl}) + \gamma (u_K + v_{NO_3})}{c_2 (u_K + v_{Cl}) + \gamma (u_K + v_{NO_3})},$$

$$\pi_3 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2},$$

$$\pi_4 = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2},$$

$$\pi_5 = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}} \ln \frac{c_1 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})},$$

$$\pi_6 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1},$$

und: $$\Pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_5 + \pi_6.$$

Es ist: $$\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0.$$

Ferner ist π_2 sehr klein, da das Kaliumion und das Chlorion fast gleich schnell wandern, also die Differenz $u_K - v_{Cl}$ sehr nahe gleich 0 wird. Mithin ist die gemessene Potentialdifferenz:

$$\Pi = \pi_5 = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}} \ln \frac{c_1(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}$$

$$= -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2},$$

wenn $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der Lösungen ($LiCl$ c_1, $LiNO_3$ γ), und ($LiCl$ c_2, $LiNO_3$ γ) bezeichnen.

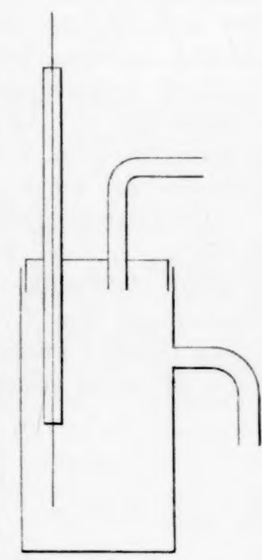
Da sich zur Herstellung von Konzentrationsketten umkehrbare Elektroden zweiter Art (Metall, bedeckt mit einem seiner schwer löslichen Salze als Depolarisator) am besten eignen, so wurden zur Herstellung der Flüssigkeitskette zwei Salze mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen, z. B. $LiCl$ und $LiNO_3$ gewählt.

Die Verifizierung der obigen Kette erfordert die Herstellung von je zwei Lösungen von KCl-KNO_3 und $LiCl$-$LiNO_3$ von ganz gleichen Chlorionenkonzentrationen c_1, resp. c_2.

Dies ist in absoluter Exaktheit nicht möglich, da wir ja, wie schon oben erwähnt, die Ionenkonzentrationen eines Gemisches nicht kennen. Doch können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese Salze bei gleichen chemischen Gesamtkonzentrationen auch gleich dissociiert sind, oder wenigstens, dass das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden verschiedenen KCl-KNO_3-Lösungen dasselbe ist, wie in den entsprechenden Lösungen von $LiCl$-$LiNO_3$, d. h. dass der Dissociationsgrad des $LiCl$ durch den Zusatz des ihm ganz ähnlichen Salzes $LiNO_3$ ebenso verändert wird, wie der des KCl durch den gleichen Zusatz von KNO_3. Denn schon die Gleichheit der Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ bei den Kalium- und Lithiumlösungen bedingt das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$. Die absolute Grösse der Ionenkonzentrationen ist ja gleichgültig, da die Prüfung der Gleichung nur die Kenntnis der Leitfähigkeiten verlangt.

Methode und Apparate.

Zur Messung der E. K. der Konzentrationsketten bediente ich mich der Poggendorffschen Kompensationsmethode; als Vergleichselement diente ein Akkumulator von grosser Kapazität, dessen E. K. durch Vergleichung mit einem von der technischen Reichsanstalt geaichten Clarkelemente von Zeit zu Zeit gemessen wurde. Dieselbe änderte sich im Laufe von Wochen nur um wenige Zehntausendstel Volt. Als Nullinstrument benutzte ich ein D'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer von Edelmann, das an einem in der Mauer eingegipsten Träger möglichst stabil aufgehängt war. Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr und Skala.



Bei der Anordnung und Zusammensetzung der Konzentrationsketten folgte ich, abgesehen von einigen Veränderungen, im wesentlichen den Ratschlägen von Jahn[1]). Die Elektrodengefässe, deren Form aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist, waren aus dunkelbraunem Glase, um die Chlorsilberelektroden vor dem zersetzenden Einflusse des Lichtes zu schützen. Die Silberdrahtelektroden wurden in die sie führenden Glasröhrchen mit Schmelzglas eingeschmolzen. Da sich aber herausstellte, dass trotzdem die die Elektrode umspülende Lösung sich allmählich in dem Glasröhrchen hinaufzog, dass sich also an der Schmelzstelle zwischen Metall und Glas noch feine kapillare Öffnungen befanden, so wurde die Schmelzstelle von aussen mit Asphaltlack überzogen, der nach längerem Trocknen absolut wasserdicht ist. Ausserdem wurden die Röhrchen mit Paraffin ausgegossen. Die Silberdrähte wurden nach den Vorschriften von Jahn (loc. cit.) elektrolytisch chloriert.

Ein mit der Lösung gefülltes Elektrodengefäss wurde in einen mit derselben Lösung gefüllten kleinen Glastrog gesetzt, der mit einem ebenso, aber mit der betreffenden anderen Lösung gefüllten Glastrog durch einen U-förmigen Heber verbunden war. Die Heber waren mit einer beliebig verdünnten Lösung des betreffenden Elektrolyten in Gelatine gefüllt. Ein Versuch zeigte, dass die E. K. des Elements von der Konzentration dieser Gelatinelösung unabhängig war. Die Summe

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 554 (1900).

der beiden an den Berührungsstellen der Gelatinelösung mit den wässerigen Lösungen auftretenden Potentialdifferenzen ist gleich derjenigen, die bei der unmittelbaren Berührung derselben entstehen würde. Das Arbeiten mit diesen Gelatinehebern ist sauber und bequem.

Die Konzentrationselemente standen in einem Luftbade, das sich in einem Thermostaten von 18° befand. Als Luftbad benutzte ich einen kubischen Messingkasten, dessen Kante ca. 15 cm lang war. In der Mitte des Deckels befand sich ein Schornstein, der aus dem Wasser des Thermostaten hervorragte, und durch den die an die Silberdrähte ausserhalb der Elektrodengefässe angeschmolzenen isolierten kupfernen Zuleitungsdrähte geführt wurden. Der Deckel des Luftbades ruhte auf dem ca. 1 cm breiten, horizontal umgebogenen Rande des Messingkastens, auf dem, um einen luft- und wasserdichten Verschluss zu ermöglichen, ein feiner Gummischlauch mit Paragummilösung festgeklebt war. Der Deckel wurde, ehe das Luftbad in den Thermostaten gesetzt wurde, mit 8 Messingklammern auf diesem Rande festgeschraubt. Das Innere des Luftbades war behufs vollständiger Isolation mit Paraffin ausgegossen.

Die Elektrodengefässe wurden immer am Abend gefüllt, damit sich die Lösung mit den Elektroden über Nacht ins Gleichgewicht setzen, d. h. mit *AgCl* sättigen konnte. Die Heber wurden erst kurz vor der Messung und dem Verschliessen des Luftbades eingesetzt. Aus praktischen Gründen wurde nicht die E. K. der ganzen oben beschriebenen Kette auf einmal gemessen, sondern erst die Kette:

$$Ag\,AgCl \overset{\pi_1}{\Bigg|} \begin{matrix} KCl & = c_1 \\ KNO_3 & = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_2}{\Big\|} \begin{matrix} KCl & = c_2 \\ = KNO_3 & = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_3}{\Bigg|} AgCl\,Ag$$

und dann die Kette:

$$Ag\,AgCl \overset{\pi_6}{\Bigg|} \begin{matrix} LiCl & = c_1 \\ LiNO_3 & = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_5}{\Big\|} \begin{matrix} LiCl & = c_2 \\ = LiNO_3 & = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_4}{\Bigg|} AgCl\,Ag$$

und die gesuchte E. K. *II* durch Subtraktion gefunden. Der Grund hierfür bestand darin, dass dann im Luftbade mehrere Elemente (3) Platz hatten und infolgedessen drei Messungen gleichzeitig vorgenommen werden konnten. Die E. K. jedes Elementes wurde mit zwei verschiedenen Widerständen eines grossen, die Widerstände von 0·1 bis 4000 Ohm enthaltenen Präzisionsrheostaten von Hartmann & Braun kompensiert und diese Messungen während des Vormittags in Zwischenräumen von $^1/_2$ Stunde drei- bis viermal wiederholt. Meist waren die Elemente bis auf ein bis zwei Zehntausendstel Volt, oft auf Hunderttausendstel Volt konstant, z. B. die Kette.

0·02-norm. KCl ‖ 0·002-norm. KCl	0·05568 Volt
0·04-norm. KNO_3 = 0·04-norm. KNO_3	0·05580
nach ½ Stunde	0·05598
	0·05601
nach ½ Stunde	0·05588 Volt
	0·05585
Mittel	0·05587 Volt

oder:

0·02-norm $LiCl$ | 0·002-norm. $LiCl$	0·05319 Volt
0·02-norm. $LiNO_3$ = 0·02-norm. $LiNO_3$	0·05331
nach ½ Stunde	0·05326
	0·05322
Mittel	0·05324 Volt.

Doch nicht immer waren die Elemente so konstant; zeigten sie grössere Schwankungen, so wurden mehr Messungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen. Änderte sich die E. K. um mehr als ein Millivolt, so wurden die Zahlen verworfen und nicht in die nachfolgenden Tabellen aufgenommen. Die Elemente zeigten dann häufig Werte, die um einige Millivolt kleiner als die zu erwartenden oder schon vorher mit anderen Elektroden gefundenen waren. Die Ursache davon war wahrscheinlich eine trotz des dunklen Glases der Elektrodengefässe durch den Einfluss des Lichtes eingetretene teilweise Reduktion der Chlorsilberelektroden. In diesem Falle mussten die Elektroden neu chloriert werden. Dasselbe Elektrodenpaar konnte nie länger als höchstens zwei Wochen gebraucht werden, ohne dass eine neue Formierung notwendig wurde. Aus diesen Gründen ist das Arbeiten mit Chlorsilberelektroden sehr langwierig und nicht ohne Schwierigkeiten.

Jedes der in den folgenden Tabellen enthaltenen Potentiale ist mit verschiedenen Elektroden gemessen und stellt den Mittelwert aus vier bis acht Einzelmessungen nach der oben beschriebenen Methode dar. Es wurde immer eine 0·002-norm. Lösung des Chlorids gegen eine 0·04-, 0·02- und 0·01-norm. Lösung geschaltet und die E. K. der so entstehenden Flüssigkeitskette gemessen. Die in jeder solchen Kette konstante Konzentration des Nitrats betrug 0·005-, 0·01-, 0·02- und 0·04-normal.

Die spezifischen Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm angegeben; sie wurden nach der bekannten Kohlrauschschen Wechselstrommethode mit einer Wheatstoneschen Brücke und Telephon mittels Tauchelektroden ebenfalls in Thermostaten bei 18° gemessen. Da die Zimmertemperatur häufig höher war, musste mit Eiswasser gekühlt werden.

Messungen.

1. Kaliumchlorid-Kaliumnitrat.

Die Ketten hatten, wie oben angegeben, die Form:

$$AgAgCl \left| \begin{matrix} KCl = c_1 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \right| \begin{matrix} KCl = c_2 \\ = KNO_3 = \gamma \end{matrix} \Big| AgClAg.$$

Die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0·1-normalen, aus reinen Kahlbaumschen Präparaten hergestellten Lösungen zubereitet.

Die wahren Ionenkonzentrationen c_1, c_2, γ sind unbekannt. Es können nur die chemischen Gesamtkonzentrationen c_{01}, c_{02}, γ_0 angegeben werden. Die elektromotorischen Kräfte sind in Volts gemessen.

I. $c_{01} = 0·01$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0392 Volt
		0·0395 „
		0·0389 „
	Mittel	0·0392 „
0·01		0·0401 „
		0·0402 „
		0·0400 „
	Mittel	0·0401 „
0·02		0·0392 „
		0·0390 „
	Mittel	0·0691 „
0·04		0·0393 „
		0·0392 „
		0·0389 „
		0·0393 „
	Mittel	0·0392 Volt

II. $c_{01} = 0·02$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0546 Volt
		0·0541 „
		0·0545 „
	Mittel	0·0544 „
0·01		0·0572 „
		0·0575 „
		0·0573 „
	Mittel	0·0573 „
0·02		0·0569 „
		0·0572 „
		0·0565 „
		0·0564 „
	Mittel	0·0567 Volt.

γ_0		π
0·04		0·0559 Volt
		0·0559 „
		0·0559 „
	Mittel	0·0559 Volt
III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm.		$c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.
0·005		0·0712 Volt
		0·0715 „
		0·0710 „
		0·0710 „
	Mittel	0·0712 „
0·01		0·0728 „
		0·0723 „
		0·0725 „
		0·0719 „
	Mittel	0·0724 „
0·02		0·0721 „
		0·0726 „
		0·0722 „
		0·0722 „
	Mittel	0·0723 „
0·04		0·0726 „
		0·0721 „
		0·0728 „
		0·0724 „
		0·0725 „

Die Werte für die einzelnen Ketten mit gleichen KCl-Konzentrationen und verschiedenen KNO_3-Zusätzen differieren um einige Millivolt. Die Ursache hiervon ist nicht die Abhängigkeit der an der Berührungsstelle der Lösungen auftretenden Potentialdifferenz von der Konzentration dieses Zusatzes, da dieselbe im Durchschnitt nur ca. 0·0001 Volt beträgt, also die Versuchsfehler nicht übersteigt, sondern vielmehr die nach dem Massenwirkungsgesetz wegen des gleichionigen Zusatzes zu erwartende Veränderung der Chlorionenkonzentrationen an den Elektroden. Naturgemäss muss z. B. der Dissociationsgrad einer 0·002-norm. KCl-Lösung durch den Zusatz von 0·04-norm. KNO_3 in anderer Weise verändert werden als der der 0·04-norm. KCl-Lösung.

2. Lithiumchlorid-Lithiumnitrat.

Die Anordnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei den Kaliumsalzlösungen. Die Lösungen wurden ebenfalls durch Verdünnen von 0·1-norm. Lösungen hergestellt. Eine genau 0·1-norm. Lösung von

$LiCl$ wurde durch Neutralisieren einer abgewogenen Menge Kahlbaumschen Li_2CO_3 mit dem entsprechenden Volum HCl von bekanntem Titer erhalten. Die Lithiumnitratlösung wurde durch Auflösen einer abgewogenen Menge reinen Kahlbaumschen, 2·5 Mol. Krystallwasser enthaltenden Präparates hergestellt.

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0344 Volt
		0·0338 „
		0·0341 „
	Mittel	0·0341 „
0·01		0·0361 „
		0·0363 „
	Mittel	0·0362 „
0·02		0·0372 „
		0·0370 „
	Mittel	0·0371 „
0·04		0·0367 „
		0·0366 „
		0·0371 „
	Mittel	0·0368 „

II. $c_{01} = 0{\cdot}02$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0465 „
		0·0467 „
		0·0466 „
	Mittel	0·0466 „
0·01		0·0509 Volt
		0·0514 „
		0·0508 „
	Mittel	0·0510 „
0·02		0·0532 „
		0·0534 „
	Mittel	0·0533 „
0·04		0·0534 „
		0·0527 „
		0·0531 „
	Mittel	0·0531 „

III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0584 „
		0·0588 „
		0·0581 „
	Mittel	0·0584 „

γ_0		π
0·01		0·0628 Volt
		0·0628 „
		0·0626 „
		0·0628 „
	Mittel	0·0628 „
0·02		0·0654 „
		0·0658 „
	Mittel	0·0656 „
0·04		0·0682 „
		0·0679 „
		0·0684 „
	Mittel	0·0682 Volt

Zur Prüfung der Gleichung (1) muss man die Werte der Tabelle 2 von den entsprechenden der Tabelle 1 abziehen. Man erhält dann für die an der Berührungsstelle der Lösungen $\frac{LiCl = c_1}{LiNO_3 = \gamma} \Big| \frac{LiCl = c_2}{= LiNO_3}$ auftretende Potentialdifferenz folgende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Zur Berechnung dienten die Werte R (die sog. elektrolytische Gaskonstante):

$$= 0{\cdot}860\,.\,13^{-4},$$

$$T = 291,$$

$$\frac{u-v}{u+v} = 0{\cdot}28\ ^{1}).$$

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0392 Volt
0·005	148·10−5		— 0·0341 „
	72·2.10−5	0·0050	0·0051 „
			0·0401 „
0·01	191.10−5		— 0·0362 „
	116.10−5	0·0035	0·0039 „
			0·0391 „
0·02	283.10−5		— 0·0371 „
	209·10−5	0·0021	0·0020 „
			0·0392 „
0·04*	457.10−5		— 0·0368 „
	390.10−5	0·0011	0·0024 Volt

II. $c_{01} = 0{\cdot}02$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0544 Volt
0·005	238.10−5		— 0·0466 „
	72·2.10−5	0·0084	0·0078 „

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 201.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0573 Volt
0·01	281.10^{-5}		— 0·0512 „
	116.10^{-5}	0·0064	0·0061 „
			0·0567 „
0·02	383.10^{-5}		— 0·0533 „
	$209·10^{-5}$	0·0042	0·0034 „
			0·0559 „
0·04	542.10^{-5}		— 0·0531 „
	390.10^{-5}	0·0023	0·0028 Volt

III. $c_{01} = 0·04$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0712 Volt
0·005	425.10^{-5}		— 0·0584 „
	$72·2.10^{-5}$	0·0124	0·0128 „
			0·0724 „
0·01	456.10^{-5}		— 0·0628 „
	116.10^{-5}	0·0096	0·0096 „
			0·0723 „
0·02	546.10^{-5}		— 0·0656 „
	209.10^{-5}	0·0067	0·0067 „
			0·0725 „
0·04	715.10^{-5}		— 0·0682 „
	390.10^{-5}	0·0042	0·0043 Volt

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist vollkommen befriedigend, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, dass sich bei der Subtraktion zweier Potentialdifferenzen die Versuchsfehler jeder einzelnen Messung verdoppeln können. Die Differenzen betragen nur wenige Zehntausendstel Volt und sind bald positiv, bald negativ, ein Beweis dafür, dass die Abweichungen nur durch die nicht ganz zu vermeidenden Beobachtungsfehler und nicht durch Unrichtigkeit der Gleichung (1) verursacht sind. Nur in dem einen mit einem * versehenen Falle beträgt die Abweichung über ein Millivolt, nämlich bei der Kette:

$$0·01\text{-norm. } LiCl \quad \| \quad 0·002\text{-norm. } LiCl,$$
$$0·04\text{-norm. } LiNO_3 = 0·04\text{-norm. } LiNO_3.$$

Diese Abweichung scheint, wie auch aus späteren Messungen hervorgeht, kein Zufall zu sein, da für diesen Fall des konzentriertesten Nitratzusatzes zu den verdünntesten Chloridlösungen die zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft notwendigen Voraussetzungen nicht exakt zutreffen. Damit die Summe der Potentialdifferenzen $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$ (S. 138) verschwindet, muss das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen

in der Kalium- und Lithiumkette dasselbe sein. Zur Erklärung der Thatsache, dass die Potentialdifferenz $+\pi_5$ zu gross gefunden wurde, kann man annehmen, dass:

$$\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 > 0,$$

oder:

$$\pi_1 + \pi_3 > -(\pi_4 + \pi_6)$$

ist. Es müsste also das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den Kaliumlösungen grösser sein als in den entsprechenden Lithiumlösungen. Da die Elektrolyte sich in den verdünnteren Lösungen mehr und mehr dem Zustande vollkommener Dissociation nähern, so wird diese Verschiedenheit des Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ durch die Verschiedenheit der Ionenkonzentrationen c_1 in den 0·01-norm. Lösungen bedingt, und zwar muss c_1 in der Chlorkaliumlösung grösser sein als in der Chlorlithiumlösung. Wir sehen also, dass der Dissociationsgrad einer 0·01-norm. $LiCl$-Lösung durch den verhältnismässig konzentrierten Zusatz von 0·04-norm. $LiNO_3$ stärker herabgedrückt wird, als es in den entsprechenden Kaliumlösungen der Fall ist, eine Erscheinung, die mit der durch viele andere Thatsachen gestützten Anschauung in Einklang steht[1]), dass das Lithium eine viel schwächere Tendenz hat, in den Ionenzustand überzugehen, als das Kalium.

3. Salzsäure-Salpetersäure.

Zur weiteren Prüfung der Gleichung (1) wurden Konzentrationsketten von der Form:

$$AgAgCl \left| \begin{array}{c} HCl = c_1 \\ HNO_3 = \gamma \end{array} \right| \begin{array}{c} HCl = c_2 \\ = HNO_3 = \gamma \end{array} \left| AgClAg \right.$$

ganz in derselben Anordnung wie die Kalium- und Lithiumketten gemessen. Die Lösungen wurden ebenfalls durch Verdünnen von 0·1-norm. Säuren hergestellt.

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0		π
0·005		0·0512 Volt
		0·0512 „
		0·0513 „
	Mittel	0·0512 „
0·01		0·0480 „
		0·0479 „
		0·0480 „
	Mittel	0·0480 „

[1]) Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453.

γ_0		π
0·02		0·0445 Volt
		0·0443 „
		0·0447 „
	Mittel	0·0445 „
0·04		0·0428 „
		0·0433 „
		0·0430 „
	Mittel	0·0430 Volt

II. $c_{01} = 0·02$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

0·005		0·0754 Volt
		0·0750 „
		0·0753 „
		0·0754 „
	Mittel	0·0753 „
0·01		0·0706 „
		0·0710 „
		0·0711 „
		0·0709 „
	Mittel	0·0709 „
0·02		0·0657 „
		0·0659 „
		0·0657 „
	Mittel	0·0658 „
0·04		0·0627 „
		0·0620 „
		0·0627 „
	Mittel	0·0625 Volt

III. $c_{01} = 0·04$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

0·005		0·1007 Volt
		0·1008 „
		0·1010 „
	Mittel	0·1008 „
0·01		0·0952 „
		0·0954 „
		0·0947 „
	Mittel	0·0951 „
0·02		0·0880 „
		0·0886 „
		0·0879 „
	Mittel	0·0882 „
0·04		0·0824 „
		0·0822 „
		0·0824 „
	Mittel	0·0823 Volt

Da in der Salzsäure die Beweglichkeit des Kations H grösser ist als die des Anions Cl, so hat die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen $HCl = c_1$, $HNO_3 = \gamma$ und $HCl = c_2$, $HNO_3 = \gamma$ auftretende Potentialdifferenz das entgegengesetzte Vorzeichen wie die an der Berührungsstelle der entsprechenden Lithiumlösungen auftretende; um ihre Grösse zu erhalten, müssen wir daher die in Tabelle 1 für Kaliumketten gefundenen elektromotorischen Kräfte von denen in Tabelle 3 zusammengestellten abziehen. Zur Berechnung wurde der Wert $\frac{u - v}{u + v} = 0·652$ benutzt [1]). Wir erhalten dann in derselben Bezeichnungsweise wie oben:

I. $c_{01} = 0·01$-norm. $c_{02} = 0·02$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0512 Volt
0·005	542.10^{-5}		— 0·0392 „
	211.10^{-5}	0·0120	0·0120 „
			0·0480 „
0·01	732.10^{-5}		— 0·0401 „
	437.10^{-5}	0·0084	0·0079 „
			0·0445 „
0·02	107.10^{-4}		— 0·0391 „
	$78·7.10^{-4}$	0·0050	0·0054 „
			0·0430 „
0·04*	175.10^{-4}		— 0·0392 „
	$148·10^{-4}$	0·0027	0·0038 „

II. $c_{01} = 0·02$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0753 „
0·005	$91·2.10^{-4}$		— 0·0544 „
	$26·1.10^{-4}$	0·0205	0·0209 „
			0·0709 „
0·01**	$107·6.10^{-4}$		— 0·0573 „
	$43·7.10^{-4}$	0·0147	0·0136 „
			0·0658 „
0·02	$141·6.10^{-4}$		— 0·0567 „
	$78·7.10^{-4}$	0·0096	0·0091 „
			0·0625 „
0·04	$216·5.10^{-4}$		— 0·0559 „
	148.10^{-4}	0·0062	0·0066 „

III. $c_{01} = 0·04$-norm. $c_{02} = 0·002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·1008 „
0·005	164.10^{-4}		— 0·0712 „
	$26·1.10^{-4}$	0·0302	0·0296 „

[1]) Jahn, Diese Zeitschr. **33,** 566 (1900).

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π ber.
			0·0951 „
0·01	173·5.10−4		− 0·0724 „
	43·7.10−4	0·0225	0·0227 „
			0·0882 „
0·02	210.10−4		− 0·0723 „
	78·7.10−4	0·0160	0·0159 „
			0·0823 „
0·04	278.10−4		− 0·0725 „
	148.10−4	0·0102	0·0098 „

Die Übereinstimmung bei den aus *HCl*-, HNO_3-Lösungen gebildeten Flüssigkeiten ist ebenso gut wie bei den Lithiumsalzlösungen. Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betragen wieder nur wenige Zehntausendstel Volt und sind ebenfalls bald positiv, bald negativ. Nur in den zwei mit * und ** bezeichneten Fällen beobachten wir erheblichere Differenzen, nämlich bei den Ketten:

$$\begin{matrix} 0{\cdot}02\text{-norm. } HCl & \| & 0{\cdot}002\text{-norm. } HCl \\ 0{\cdot}01\text{-norm. } HNO_3 & = & 0{\cdot}01\text{-norm. } HNO_3 \end{matrix}$$

(1·1 Millivolt) und:

$$\begin{matrix} 0{\cdot}01\text{-norm. } HCl & | & 0{\cdot}002\text{-norm. } HCl \\ 0{\cdot}04\text{-norm. } HNO_3 & = & 0{\cdot}04\text{-norm. } HNO_3 \end{matrix}$$

(1·1 Millivolt). Während die erste Abweichung nur zufälliger Natur und durch eine ungünstige Verdoppelung der Versuchsfehler verursacht zu sein scheint, finden wir in der zweiten ein Analogon zu der bei den Lithiumsalzlösungen beobachteten. Wir haben nämlich wieder die Flüssigkeitskette vor uns, in der zu der verdünntesten Chloridlösung die konzentrierteste Nitratlösung hinzugesetzt ist. Versuchen wir, diese Abweichung auf dieselbe Weise zu erklären, so finden wir, dass das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den Kaliumsalzlösungen kleiner sein müsste, als in den entsprechenden Säurelösungen. Der Dissociationsgrad einer 0·01-norm. *HCl* wird also durch den Zusatz von 0·04-norm. HNO_3 weniger beeinflusst, als der einer 0·01-norm. *KCl*-Lösung durch den entsprechenden Zusatz von KNO_3. Die Salzsäure müsste also ein stärkeres Dissociationsvermögen haben als das Chlorkalium, eine Folgerung, die auch durch andere Beobachtungen, z. B. die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration, gestützt wird.

Die Erfahrung hat also in allen untersuchten Fällen gezeigt, dass die Nernstsche Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der

Ionen in Verbindung mit den Grundsätzen der Thermodynamik ein anschauliches Bild der elektrischen Erscheinungen auch in verdünnten Lösungen von zwei starken Elektrolyten giebt, und ihre mathematische Beschreibung gestattet.

Versuch, den Dissociationsgrad in Lösungen zweier Elektrolyte zu berechnen.

Wir hatten in der Tabelle 1 gesehen, dass die gefundenen E.K. für gleiche Konzentrationsdifferenzen des Kaliumchlorids je nach der Menge des zugesetzten Kaliumnitrats um einige Millivolt voneinander abwichen. Als Urache hierfür ergab sich die verschiedene Beeinflussung des Dissociationsgrades des Chlorids durch das Nitrat. Die Grösse der E.K. ist gegeben durch die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wenn c_1 und c_2 die Chlorionenkonzentrationen bezeichnen, da die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftretende Potentialdifferenz verschwindend klein ist (vergl. S. 138).

Es liegt nun nahe, nach dem Vorgange von Jahn[1]) aus diesen E.K. das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$, und aus diesem wiederum mit Benutzung des Massenwirkungsgesetzes die absoluten Ionenkonzentrationen in den Lösungen der beiden Elektrolyte zu berechnen. Bekanntlich hat Jahn (l. c.) das Abweichen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze, einem Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes, durch die fehlerhafte Bestimmung des Dissociationsgrades aus den Leitfähigkeiten zu erklären versucht. Nimmt man das Massenwirkungsgesetz und die mit ihm in engem theoretischen Zusammenhange stehenden Nernstschen Formeln für Konzentrationsketten als richtig an, so kann man aus diesen Werte für die Ionenkonzentrationen eines binären Elektrolyten berechnen, die, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, eine Konstanz des Ausdrucks $\frac{c^2}{c_0 - c}$ ergeben. Durch Vergleich dieser Werte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten zeigt sich, dass dann die Ionenbeweglichkeiten nicht als konstant, sondern als mit der Konzentration wachsend angenommen werden müssen. Nach der Ansicht von Jahn ist diese Annahme plausibler als die Unrichtigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.

Diese Theorie von Jahn gab zu einer lebhaften Diskussion Anlass.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900) und **35**, 1 (1900).

an der sich ausser ihm[1]) u. a. die Herren Arrhenius[2]), Nernst[3]), Lehfeldt[4]), Sand[5]) und Hausrath[6]) beteiligten.

Im folgenden soll zunächst der Versuch gemacht werden, vorläufig ohne Trüfung der Theorie von Jahn, sie auf Gemische zweier Elektrolyte (KCl und KNO_3) auszudehnen und dann aus den sich ergebenden Folgerungen Rückschlüsse auf ihre Wahrscheinlichkeit und Nützlichkeit zu ziehen.

Bezeichnet man die Chlorionenkonzentration der vier untersuchten 0·04-, 0·02-, 0·01-, 0·002-normalen KCl-Lösungen mit c_1, c_2, c_3, c_4, so kann man aus den in Tabelle 1 gegebenen E. K. für jeden der vier verschiedenen KNO_3-Zusätze die drei Verhältniszahlen $\frac{c_1}{c_4}$, $\frac{c_2}{c_4}$, $\frac{c_3}{c_4}$, direkt berechnen. Es ist also für je vier solcher Lösungen konstanter Nitratkonzentration nur nötig, eine einzige absolute Chlorionenkonzentration zu kennen, um daraus die entsprechenden Grössen der drei anderen Lösungen mit Hilfe dieser Verhältniszahlen berechnen zu können. Diese eine Chlorionenkonzentration liefert uns die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{K^{\cdot}.\,Cl'}{KCl} = \frac{(c+\gamma).\,c}{c_0 - c} = k.$$

Die Grösse der Konstanten k können wir nach Jahn für KCl als bekannt annehmen: unbekannt sind $c+\gamma$ (Kaliumionenkonzentration), und c (Chlorionenkonzentration). Sind aber die beiden Elektrolyte KCl und KNO_3 in denselben Konzentrationen vorhanden, so können wir mit grosser Annäherung annehmen, dass sie in gleichem Masse dissociiert sind, d. h. dass $c = \gamma$ ist. Für diesen Fall geht die Massenwirkungsgleichung über in: $\frac{2c^2}{c_0 - c} = k$, also:

$$c = \sqrt{\frac{k^2}{16} + \frac{kc_0}{2}} - \frac{k}{4}.$$

Man kann also in Lösungen von gleichem KCl- und KNO_3-Gehalt die absoluten Chlorionenkonzentrationen c aus der Jahnschen Konstante berechnen und aus diesen die Chlorionenkonzentrationen der drei anderen Lösungen mit demselben Nitratzusatze mittels der aus den Potentialdifferenzen berechneten Verhältniszahlen $\frac{c_1}{c_4}$ u. s. w.

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 453 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901); **37**, 309 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **36**, 596 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **37**, 301 (1901).
[5]) Diese Zeitschr. **36**, 499 (1901).
[6]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1901.

Diese Rechnung ergiebt folgende Resultate:

γ_0	$\frac{c_1}{c_4}$	$\frac{c_2}{c_4}$	$\frac{c_3}{c_4}$
0·005	17·2	8·79	4·785
0·01	18·05	9·90	4·96
0·02	18·0	9·60	4·77
0·04	18·05	9·34	4·785

Wären die Elektrolyte vollständig dissociiert, so wäre:

$$\frac{c_1}{c_4} = 20, \quad \frac{c_2}{c_4} = 10, \quad \frac{c_3}{c_4} = 5.$$

Zur Berechnung der Chlorionenkonzentrationen in den Lösungen, deren Nitratkonzentration 0·005-norm. beträgt, musste noch die E. K. einer Kette, deren eine Lösung in Bezug auf KCl ebenfalls 0·005-norm. war, z. B. von der Form:

$$AgAgCl \left| \begin{array}{l} 0\cdot04\text{-norm. } KCl \;\|\; 0\cdot005\text{-norm. } KCl \\ 0\cdot005\text{-norm. } KCl = 0\cdot005\text{-norm. } KCl \end{array} \right\} AgClAg$$

gemessen werden. Dieselbe betrug im Mittel 0·0500 Volt. Daraus berechnet sich das Verhältnis $\frac{c_{0\cdot04}}{c_{0\cdot005}} = 7\cdot37$.

Man erhält schliesslich, wenn man die Dissociationskonstante des Chlorkaliums $k = 0\cdot087$ annimmt[1]), für die absoluten Chlorkonzentrationen die Werte:

γ_0	c_1	c_2	c_3	c_4
0·005	0·0332	0·0172	0·00921	0·00193
0·01	0·0306	0·0167	0·0084	0·00169
0·02	0·0283	0·0150	0·0073	0·00157
0·04	0·0254	0·0132	0·00674	0·00141

Die Grössen $c_1 \ldots . c_4$ nehmen natürlich mit steigender Nitratkonzentration ab, und zwar stärker, als man eigentlich erwarten sollte; so muss es z. B. als befremdlich bezeichnet werden, dass in einem Gemisch von 0·002-norm. KCl und 0·04-norm. KNO_3 das Chlorkalium nur zu 70% dissociiert sein sollte.

Die Kenntnis des Dissociationsgrades des KCl ermöglicht es, auch den Dissociationsgrad des KNO_3 zu berechnen, und zwar mit Hilfe der Leitfähigkeiten der Lösungen. Nach Kohlrausch ist $\varkappa = c(u + v) + \gamma(u + v')$, wenn c und γ die Konzentrationen der Ionen Cl und NO_3, v und v' ihre Beweglichkeiten und u die Beweglichkeit des Kaliumions ist. In dieser Gleichung ist nur noch γ unbekannt, wenn man für u, v und v' die von Kohlrausch angegebenen Werte als richtig annimmt, die allerdings von Jahn angefochten werden. Das Leitvermögen wurde

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 1 (1900).

nach der bekannten Methode im Thermostaten bei 18° gemessen. Die Messungen ergaben abzüglich der Leitfähigkeit des benutzten Wassers für das spezifische Leitvermögen $\varkappa$ in reziproken Ohm.

KCl c_0	KNO_3 γ_0	$\varkappa$
0·04	0·005	0·00524
"	0·01	0·00575
"	0·02	0·00668
"	0·04	0·00871
0·02	0·005	0·00293
"	0·01	0·00357
"	0·02	0·00454
"	0·04	0·00645
0·01	0·05	0·00181
"	0·01	0·00237
"	0·02	0·00344
"	0·04	0·00557
0·002	0·005	0·000852
"	0·01	0·00143
"	0·02	0·00261
"	0·04	0·00408

Für die Nitratkonzentrationen erhält man dann aus der Gleichung $\gamma = \frac{\varkappa - c(u+v)}{u+v'}$ unter Benutzung der von Kohlrausch[1]) gegebenen Werte $u = 65{\cdot}3 . 10^{-3}$, $v = 65{\cdot}9 . 10^{-3}$, $v' = 60{\cdot}8 . 10^{-3}$ folgende Zahlen:

γ_0 KNO_3	KCl c_0	γ
0·005	0·002	0·00473
"	0·01	0·00468
"	0·02	0·00524
"	0·04	0·00673
0·01	0·002	0·00955
"	0·01	0·0101
"	0·02	0·0109
"	0·04	0·0134
0·02	0·002	0·0191
"	0·01	0·0196
,	0·02	0·0203
"	0·04	0·0233
0·04	0·002	0·0357
"	0·01	0·0371
"	0·02	0·0374
"	0·04	0·0435

Es zeigt sich, dass die Nitrationenkonzentrationen, anstatt mit steigendem Kaliumchloridzusatz kleiner zu werden, in allen berechneten

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

Fällen erheblich zunehmen, ja sogar in den konzentriertesten Lösungen grösser werden als die chemischen Gesamtkonzentrationen des KNO_3. Dieses Resultat ist natürlich unmöglich und beweist, dass die Voraussetzungen der Berechnung unrichtig sein müssen. Da die Leitfähigkeiten $\varkappa$ durch direkte Messung bestimmt sind, so müssen entweder die Grössen c falsch, und zwar besonders in den konzentrierteren Lösungen zu klein sein, oder es müssen die Ionenbeweglichkeiten u, v und v' unrichtig, und zwar müssen sie ebenfalls in den konzentrierteren Lösungen grösser sein, als angenommen wurde. Im ersteren Falle wäre das Massenwirkungsgesetz unrichtig, und zwar wäre der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c}$, besonders in den konzentrierteren Lösungen grösser als die zur Berechnung benutzte Konstante k, was für einfache Lösungen binärer Elektrolyte auch aus den Leitfähigkeiten folgt, im zweiten Falle müssten die Beweglichkeiten mit der Konzentration wachsen, wie es Jahn annimmt. Wir sehen also, dass wir auch bei der experimentellen Untersuchung der Eigenschaften von verdünnten Salzgemischen vor die Alternative gestellt werden, entweder das Massenwirkungsgesetz als ungültig oder die Beweglichkeiten mit der Konzentration variabel, und zwar wachsend mit steigender Konzentration anzunehmen.

Die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit von z. B. 6 % für eine 0·01-norm. KCl-Lösung gegen eine $^1/_{600}$-norm. könnte, wie ich vor einiger Zeit ausführte[1]), die Vermutung rechtfertigen, dass diese 0·01-norm. KCl-Lösung eine Flüssigkeit darstellt, in der alle Ionen um den genannten Betrag von ca. 6 % beweglicher sind als in reinem Wasser. Dann müsste z. B. die Leitfähigkeit einer verdünnten Weinsäure, die für sich dem Verdünnungsgesetze gehorcht, durch Zusatz von 0·01-norm. KCl infolge vergrösserter Ionenbeweglichkeit erhöht werden. Ein Versuch zeigte, dass das nicht der Fall ist.

Es fand sich bei 18°:

für 0·01-norm. KCl $\varkappa = 0·00121$
für 0·05-norm. Weinsäure $\varkappa = 0·00230$ } $\Sigma = 0·00351$
für 0·01-norm. KCl + 0·05-norm. Weinsäure $= 0·00353$.

bei 25°:

für 0·01-norm. KCl $\varkappa = 0·00139$
für 0·05-norm. Weinsäure $\varkappa = 0·00260$ } $\Sigma = 0·00399$
für 0·01-norm. KCl + 0·05-norm. Weinsäure $= 0·00397$.

Die Leitfähigkeiten der Gemische unterscheiden sich von den berechneten nicht mehr, als durch die Versuchsfehler erklärt werden kann,

[1]) Zeitschr. f. Eektrochemie 7, 471.

keinesfalls in einem Betrage, der obiger Annahme entspräche. Ähnliches ergaben analoge Versuche mit einer noch schwächeren Säure, mit Isobuttersäure. Es fand sich bei 18°:

	für 0·22-norm. Isobuttersäure		$\varkappa$ = 0·000599
	„ 0·22- „ „	+ 0·01-norm. KCl	$\varkappa$ = 0·00180
ber.	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „ „	$\varkappa$ = 0·00182
	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „ $NaCl$	$\varkappa$ = 0·00157
ber.	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „ „	$\varkappa$ = 0·00162
	„ 0·55- „ „		$\varkappa$ = 0·000827
	„ 0·55- „ „	+ 0·01- „ „	$\varkappa$ = 0·00261
ber.	„ 0·55- „ „	+ 0·01- „ „	$\varkappa$ = 0·00283

Die Leitfähigkeiten der genau 0·01-norm. KCl- und $NaCl$-Lösungen wurden aus den Kohlrauschschen[1]) Zahlen berechnet.

Die Leitfähigkeit des Gemisches ist in diesem Falle sogar kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Diese Erscheinung ist vielleicht ähnlich der von Goldschmidt[2]) beobachteten Verminderung der Leitfähigkeit starker Elektrolyte durch den Zusatz schwacher Elektrolyte, z. B. Ammoniak.

Die von Jahn angenommene Erhöhung der Beweglichkeiten wäre somit eine rein spezifische Wirkung des starken Elektrolyten ausschliesslich auf seine eigenen Ionen, und nicht die Wirkung einer physikalischen Änderung des Lösungsmittels. Auch diese Folgerung kann, wie ich gezeigt habe[3]), einer experimentellen Prüfung unterzogen werden, und zwar durch Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches zweier gleichioniger Elektrolyte, deren scheinbare Dissociationskonstanten Jahn berechnet hat, und deren Ionenbeweglichkeiten durch seine Messungen als Funktionen der Konzentration bestimmt wird. Jahn hat zwar direkt nur die Beweglichkeiten der Kationen K, H, Na berechnet, doch ergeben die Multiplikationen dieser Zahlen mit den entsprechenden aus den Überführungszahlen berechneten Quotienten $\frac{v}{u}$ übereinstimmende Werte für die Beweglichkeit der Chlorionen. Demnach müsste sogar die angenommene Beschleunigung nur eine Wirkung der Ionen auf sich selber sein, die unabhängig ist von der Natur des anderen Ions.

Für ein solches Gemisch, z. B. HCl und KCl, lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten mit Hilfe dieser Dissociationskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetze berechnen. Sind c_0 und γ_0 die Konzentrationen von HCl und KCl, c und γ die Konzentrationen

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 159.

[2]) Inaugural-Dissertation Breslau 1901.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 787, Heft 55 (1901).

ihrer Kationen, so bestehen die Gleichungen:

$$\frac{H^{\cdot}.Cl'}{HCl} = k_1, \quad \frac{K^{\cdot}.Cl'}{KCl} = k_2,$$

$$K^{\cdot} + H^{\cdot} = Cl',$$

oder:

$$\frac{c(c+\gamma)}{c_0 - c} = k_1,$$

$$\frac{\gamma(c+\gamma)}{\gamma_0 - \gamma} = k_2.$$

In diesen beiden Gleichungen sind nur c und γ unbekannt; die Auflösung nach c oder γ führt auf eine Gleichung dritten Grades, die immer zu lösen ist. Für die numerische Berechnung einfacher erweist sich folgendes Verfahren. Durch Auflösen beider Gleichungen nach c erhält man die Gleichungen:

$$c = \sqrt{\left(\frac{\gamma + k_1}{2}\right)^2 + k_1 c_0} - \frac{\gamma + k_1}{2},$$

$$c = \frac{k_2(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma} - \gamma.$$

Trägt man nun successive beliebige Werte von γ, dessen ungefähre Grösse man ja aus den Gesamtkonzentrationen kennt, als Abscissen, und die aus beiden Gleichungen folgenden Werte für c als Ordinaten auf Koordinatenpapier auf, so erhält man zwei Kurven. Die Ordinate des Schnittpunktes beider Kurven giebt den Wert von c an, der beiden Gleichungen genügt, die zugehörige Abscisse den entsprechenden Wert von γ. Beide Werte kann man direkt ablesen. Die diesen Konzentrationen entsprechenden Werte der Beweglichkeiten u, u' und v erhält man mit genügender Genauigkeit durch graphische Interpolation, wenn man sich die von Jahn[1]) angegebenen Werte als Kurve aufzeichnet. Hierbei ist zu beachten, dass z. B. für das Cl-Ion in einer Lösung von 0·01-norm. *HCl* und 0·01-norm. *KCl* die einer Normalität von 0·02 entsprechende Beweglichkeit in Rechnung zu setzen ist, da ja nach der oben erwähnten Theorie sämtliche Chlorionen der beschleunigenden Wirkung unterliegen müssen. Somit lässt sich also auf Grund der von Jahn gegebenen Zahlen das Leitvermögen des Gemisches von *HCl* und *KCl*:

$$\varkappa = c\,(u + v) + \gamma\,(u' + v)$$

für sehr verdünnte Lösungen berechnen.

Der Vergleich zwischen den bei 18° gemessenen und den berechneten Werten ergab folgendes:

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 9 (1900).

(Für HCl: $k_1 = 0·1564$, für KCl: $k_2 = 0·087$.)

HCl	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	Diff.
0·01	0·01	0·0090	0·0084	$488 \cdot 10^{-5}$	$484 \cdot 10^{-5}$	— 0·8 %
„	0·005	0·0092	0·0044	436 „	436 „	— 0·0
„	0·002	0·0093	0·00183	405 „	391 „	— 3·5
0·005	0·01	0·0046	0·0088	308 „	303 „	— 2·0
„	0·005	0·0047	0·00454	250 „	245 „	— 2·0
„	0·002	0·0048	0·00185	217 „	209 „	— 3·7
0·002	0·01	0·00187	0·0089	199 „	195 „	— 2·0
„	0·005	0·00192	0·0047	140 „	135 „	— 3·6
„	0·002	0·00195	0·00190	102·7 „	101 „	— 1·7

Die beobachteten Werte sind, abgesehen von den beiden konzentriertesten Lösungen, durchweg beträchtlich kleiner als die berechneten. Die Unsicherheit der berechneten beträgt höchstens 1 %, die Beobachtungsfehler nur wenige Zehntel %. Es zeigt sich also, besonders in anbetracht der Thatsache, dass die Differenzen alle in derselben Richtung liegen, dass die zur Berechnung benutzten Grössen falsch sind. Ganz dasselbe Resultat ergab die Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches von KCl und $NaCl$, dessen scheinbare Dissociationskonstante ebenfalls von Jahn bestimmt ist (für $NaCl$ $k = 0·1016$).

$NaCl$	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	Diff.
0·01	0·01	0·0085	0·0084	$222 \cdot 10^{-5}$	$216 \cdot 10^{-5}$	— 2·7 %
„	0·005	0·0089	0·00435	165 „	162 „	— 1·9
„	0·002	0·0090	0·00183	130 „	126 „	— 3·1
0·005	0·01	0·0044	0·0088	175 „	172 „	— 1·3
„	0·005	0·0047	0·00454	117 „	114 „	— 2·6
„	0·002	0·0047	0·00185	78·2 „	76·2 „	— 2·6
0·002	0·01	0·0018	0·0089	146 „	145 „	— 0·7
„	0·005	0·00185	0·0040	84·9 „	83·0 „	— 2·2
„	0·002	0·00193	0·00190	47·2 „	45·7 „	— 3·2

Auch hier sind die gefundenen Leitfähigkeiten durchweg kleiner als die berechneten, und zwar ungefähr um dieselben Beträge wie in der ersten Tabelle. Der Fehler, der demzufolge bei der Berechnung gemacht wurde, beruht, immer noch unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, vermutlich darauf, dass die Ionenbeweglichkeiten als zu gross angenommen wurden. Daraus ergiebt sich ferner, dass die von Jahn vermutete Veränderlichkeit derselben mit der Konzentration nicht hinreichend ist, um die Unrichtigkeit der auf S. 154 für die Nitrationenkonzentrationen erhaltenen Werte zu erklären. Folglich müssen auch die auf S. 153 angegebenen Werte c für die Konzentrationen der Chlorionen falsch sein, d. h. die Elektrolyte KCl und KNO_3 gehorchen in gemeinsamer Lösung dem Massenwirkungsgesetze nicht.

Wir werden also durch Vergleichung der durch die Messung der E. K. und der Leitfähigkeiten erhaltenen Resultate zu dem Schlusse gezwungen, dass die Jahnsche Theorie, nämlich die Erklärung der Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze durch die Annahme der Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeiten mit der Verdünnung, nicht im stande ist, die Eigenschaften einer Lösung zweier starker Elektrolyte zu erklären.

Kann sie dies aber nicht, so ist auch ihr Wert und ihre Berechtigung für Lösungen eines einzigen Elektrolyten in Frage gestellt. Dies war schon vorher in der oben erwähnten (S. 152) Diskussion geschehen. Die Hauptangriffe, die gegen die Jahnsche Beweisführung erhoben wurden, bestanden darin, dass man ihr einen Zirkelschluss vorwarf, da ja das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz schon in den Nernstschen Formeln, mit deren Hilfe es bewiesen werden sollte, enthalten wäre. Thatsächlich beruhen zwar dieselben nur auf der Voraussetzung, dass die freien Ionen den Gasgesetzen gehorchen, ihre Anwendung auf umkehrbare Elektroden zweiter Art, die Jahn zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes benutzt, setzen jedoch, worauf mich Herr Prof. Abegg aufmerksam machte, die Gültigkeit dieses Gesetzes für Chlorsilber, und somit die der Gasgesetze auch für den ungespaltenen Anteil voraus. Denn die E. K. solcher Konzentrationsketten ist abhängig von der Anzahl der Silberionen, die unter Konstantsetzung des Löslichkeitsproduktes durch die Anzahl der Chlorionen definiert wird. Gehorchen aber, wie es Hausrath (l. c.) annimmt, die ungespaltenen Molekeln, z. B. des $AgCl$, den Gasgesetzen nicht, und wird ihr Partialdruck durch die in Lösung vorhandenen Cl-Ionen vergrössert, so geben auch die Nernstschen Formeln, wenigstens wenn die Konzentrationsketten aus umkehrbaren Elektroden zweiter Art zusammengesetzt sind, kein exaktes Mass für den Dissociationsgrad. Auf diesen Umstand ist vielleicht die Erklärung der Differenzen zurückzuführen, die nach einer Zusammenstellung von Jahn[1]) zwischen den gefundenen und berechneten Werten bestehen, wenn man zur Berechnung die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Ionenkonzentrationen benutzt. Es wäre von Interesse, Konzentrationsketten mit umkehrbaren Elektroden erster Art, z. B. Ag in $AgNO_3$ mit derselben Genauigkeit zu untersuchen, wie es von Jahn geschehen ist, um zur Klärung der Frage beizutragen, ob die Leitfähigkeit ein exaktes Mass für den Dissociationsgrad ist. Die nach einer Zusammenstellung von Arrhenius[2]) für einige Elektrolyte herr-

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 564 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **37**, 309 (1901).

schende Übereinstimmung zwischen den aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den Leitfähigkeiten abgeleiteten Werten scheint dies allerdings wahrscheinlich zu machen. Für die oben erwähnte Ansicht von Hausrath, die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, ist aus Mangel an genügendem experimentellen Material ein abschliessendes Urteil zur Zeit noch nicht möglich.

Ein anderer Versuch, diese Abweichungen nur als scheinbare hinzustellen, ist in jüngster Zeit von v. Steinwehr[1]) gemacht worden. Bei der Auflösung und Dissociation starker Elektrolyte in reinem Wasser entsteht eine starke Volumkontraktion, durch die eine ausserordentliche Erhöhung des Binnendruckes verursacht wird. Nun hat Fanjung[2]) nachgewiesen, dass der Dissociationsgrad von Elektrolyten vom äusseren Drucke abhängig ist, und zwar mit steigendem Drucke grösser wird. Nimmt man nun an, dass die Eigenschaften der Lösungen von dem Gesamtdrucke, d. h. von der Summe des äusseren und des Binnendruckes abhängig sind, so muss auch das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissociierten Molekeln vom Binnendrucke abhängig sein, d. h. der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c}$ ist nicht konstant, sondern eine Funktion des Binnendruckes, er wächst mit steigendem Binnendrucke, d. h. mit der Konzentration, eine Folgerung, die der Erfahrung entspricht. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nimmt demnach die Form an:

$$\frac{\left[c + \frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)\right]^2}{c_0 - c - \frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)} = k,$$

wenn $p_1 - p_2$ die Änderung des Binnendruckes bezeichnet.

Berechnet man mit Hilfe einer von Planck[3]) gegebenen Gleichung und einiger aus den Fanjungschen Messungen wahrscheinlich gemachte Annahmen die Korrektionsgrösse $\frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)$, so erhält man für $NaCl$ und KCl eine angenäherte Konstanz des auf der linken Seite stehenden Ausdruckes (in Bezug auf die Einzelheiten der Rechnung muss auf die Originalarbeit verwiesen werden).

Ein weiterer Beweis für die Abhängigkeit des Dissociationsgrades vom Binnendruck beruht in der von Arrhenius durch Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit nachgewiesenen Verstärkung schwacher

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 685.
[2]) Diese Zeitschr. 14, 673ff. (1894). [3]) Wied. Ann. 32, 195.

Säuren durch Salzzusatz[1]), eine Erscheinung, die sich übrigens auch durch die Hausrathsche Annahme erklären lässt (l. c. S. 61).

Auch gegen diesen Versuch, die scheinbaren Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, lassen sich einige, wenn auch nicht zwingende Einwendungen erheben. Erstens nämlich hat Fanjung nachgewiesen, dass zwar schwache Elektrolyte, wie die organischen Säuren durch Vermehrung des äusseren Druckes eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit und des Dissociationsgrades erfahren. Bei starken Elektrolyten ist jedoch dieser Einfluss gering und wohl hauptsächlich auf eine Vergrösserung der Ionenbeweglichkeiten zurückzuführen (l. c. S. 692), eine Annahme, die zu Gunsten der Jahnschen Theorie spricht. Röntgen[2]) hat nämlich keine Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit starker Säuren durch Erhöhung des Druckes wahrnehmen können, dagegen eine Abnahme der inneren Reibung, die ja mit einer Vermehrung der Ionenbeweglichkeit in engem Zusammenhange steht[3]). Jedenfalls müsste man, um die beträchtlichen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, der Zunahme des Binnendruckes durch auflösen starker Elektrolyte ausserordentlich hohe Werte beilegen, und zwar höhere, als aus den Messungen und Berechnungen Tammann[4]) und v. Stackelberg[5]) folgen.

Dagegen sprechen aber die von mir gemessenen Leitfähigkeiten von Gemischen starker Elektrolyte mit schwachen Säuren (S. 155); denn durch die Auflösung von 0·01-norm. KCl in einer 0·05-norm. Weinsäure müsste der Binnendruck dieser Lösung erheblich vermehrt werden und somit die Leitfähigkeit der Weinsäure zunehmen. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei dem ganz analogen Fall der Isobuttersäure, deren Leitfähigkeit nach den Messungen von Fanjung besonders stark auf eine Erhöhung des äusseren Druckes reagiert, zeigt sich sogar eine Abnahme. Ferner folgt auch aus der von Arrhenius beobachteten Vergrösserung der Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren durch Salzzusatz keineswegs notwendig, dass der Dissociationsgrad der Säure vermehrt wird. Wir wissen über die Ursachen der katalytischen Wirksamkeit der H-Ionen so wenig, dass wir zu dem Schlusse, die katalytische Wirkung einer Summe von Ionen setzt sich additiv aus den katalytischen Wirkungen der einzelnen Ionenarten zusammen, durchaus nicht gezwungen sind;

[1]) Diese Zeitschr. **31,** 197 (1899). [2]) Wied. Ann. **45,** 98.

[3]) Vergl. Röntgen, Wied. Ann. **22,** 510, und Warburg und Sachs. Wied. Ann. **22,** 518. — Abegg, Diese Zeitschr. **11,** 248 (1893)

[4]) Diese Zeitschr. **14,** 443 (1894).

[5]) Diese Zeitschr. **26,** 551 (1896).

vielmehr wäre es nicht unmöglich[1], dass die H-Ionen in Gegenwart anderer Ionen eine erhöhte katalytische Wirksamkeit zeigen.

Wenn auch diese Betrachtungen keinen zwingenden Beweis gegen die v. Steinwehrsche Anschauung geben, so zeigen sie doch, dass die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch starke Elektrolyte noch nicht als gelöst, sondern trotz der Arbeiten von Jahn, Hausrath und v. Steinwehr noch als eine offene zu bezeichnen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die zuerst von Abegg und Bose[2]) angegebene Gleichung für den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten auf einem anderen, thermodynamischen Wege abgeleitet.

2. Es wurde diese Gleichung einer experimentellen Prüfung unterzogen. Dieselbe ergab eine fast vollkommene Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die mittleren Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betrugen 0.0003 Volt.

3. Es wurde versucht, unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes aus den gefundenen elektromotorischen Kräften und den Leitfähigkeiten den Dissociationsgrad einer Lösung von zwei Elektrolyten (KCl und KNO_3) zu berechnen. Es ergab sich die Alternative, entweder das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte als unrichtig, oder die Ionenbeweglichkeiten als mit der Konzentration variabel anzunehmen.

4. Es wurde durch Messung der Leitfähigkeiten von Gemischen von Elektrolyten gezeigt, dass die Jahnsche Theorie[3]), die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze durch die Vergrösserung ihrer Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration zu erklären, nicht im stande ist, die Eigenschaften einer Lösung von zwei starken Elektrolyten zu beschreiben[4]).

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Abegg für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stets liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

[1]) Vgl. Abegg und Bose, loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **30**, 545 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900) und **35**, 1 (1900).

[4]) Jahn hat selbst in einer nach Abfassung dieser Arbeit erschienenen Abhandlung (diese Zeitschr. **37**, 490) seine Schlüsse als nicht zwingend zurückgezogen.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung des chem. Instituts der Universität.

Isobare wässerige Lösungen.

Von

J. A. Groshans.

In den letzten Jahrzehnten des vorigen an wissenschaftlichen Erfolgen so reichen Jahrhunderts sind mehrmals neue Theorien aufgestellt worden, die zuerst nur geringen Anklang fanden, nach einiger Zeit aber allgemein angenommen wurden und dann zumeist ausserordentlich befruchtend auf die experimentelle Forschung eingewirkt haben. Der Verfasser hofft daher, dass die wissenschaftlichen Kreise auch dieser Arbeit, in welcher die wässerigen Lösungen von neuen Gesichtspunkten aus, und zwar auf Grund der vom Verfasser aufgestellten Theorie der Densitätszahlen der chemischen Elemente behandelt werden, einiges Interesse entgegenbringen werden.

Wie der Verfasser gezeigt hat[1]), sind die Densitätszahlen B aller chemischen Elemente ganze Zahlen, und zwar gleich oder grösser als 1. Ferner ist die Densitätszahl einer chemischen Verbindung gleich der Summe der Densitätszahlen der in der Verbindung enthaltenen Elemente. So ist z. B. für O: $B = 1$, für Li: $B = 2$, für N: $B = 3$ und demnach für Lithiumnitrat, $LiNO_3$: $B = 2 + 3 + 3 = 8$.

Ein Molekül einer chemischen Verbindung von der Densitätszahl B sei in Aq Wassermolekülen gelöst, und es sei d die Dichte der wässerigen Lösung. Unter „isobaren" wässerigen Lösungen sollen nun solche mit gleichem B und gleichem Aq verstanden werden. Dann ergiebt sich die interessante Beziehung, dass die isobaren Lösungen auch gleiche Dichte besitzen. Die Daten für drei solche isobare Lösungen von Lithiumnitrat, Natriumchlorid und ameisensaurem Natrium sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

Die Übereinstimmung der Dichten wäre noch eine bessere, wenn, wie eigentlich erforderlich, die spezifischen Gewichte sämtlich bei ein und derselben Temperatur (z. B. 20°) bestimmt worden wären. Die Dichten von Thomsen und die beiden Werte von Nicol sind beobachtet

[1]) Groshans, Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_p H_q O_r$ als Funktion der Atomsumme oder Densitätszahl $p + q + r$. S. 144. Berlin, R. Friedländer & Sohn, 1895.

worden; diejenigen für $LiNO_3$ sind vom Verfasser aus den gewissenhaften und genauen Beobachtungen von Kremers berechnet worden.

Tabelle 1.

$B =$	$LiNO_3$ $2+3+3=8$ *Kremers* berechnet	$NaCl$ $4+4=8$ *Thomsen* beobachtet	$NaCHO_2$ $4+1+1+2=8$ *Nicol* beobachtet
Aq	$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	$d\frac{18^\circ}{18^\circ}$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ}$
10	1·1834	1·1872	
20	1·1005	1·1033	
30	1·0693	1·0718	
50	1·0427	1·0444	1·0456
100	1·0218	1·0234	1·0234
200	1·0110	1·0118	

Die experimentellen Daten von Kremers (Gerlach, Kohlrausch u. a.) müssen nämlich erst umgerechnet werden, um direkt mit den Beobachtungen von Thomsen verglichen werden zu können. Nach vorgenommener Reduktion stimmen dann die von Thomsen und Kremers ermittelten Dichten genügend überein, wie dies z. B. die folgende Tabelle an Natriumchlorid und Kaliumchlorid zeigt.

Tabelle 2.

	$NaCl$ ($B=8$)			KCl ($B=9$)		
Aq	*Thomsen* beobachtet $d\frac{18^\circ}{18^\circ}$	*Kremers* berechnet $d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	*Th.—Kr.*	*Thomsen* beobachtet $d\frac{18^\circ}{18^\circ}$	*Kremers* berechnet $d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	*Th.—Kr.*
10	1·1872	1·1870	+ 0·0002			
20	1·1033	1·1029	+ 0·0004			
30	1·0718	1·0710	+ 0·0008	1·0800	1·0791	+ 0·0009
50	1·0444	1·0438	+ 0·0006	1·0496	1·0491	+ 0·0005
100	1·0234	1·0224	+ 0·0010	1·0258	1·0252	+ 0·0006
200	1·0118	1·0113	+ 0·0005	1·0136	1·0128	+ 0·0008

Wie aus der ersten Tabelle ersichtlich ist, sind Natriumchlorid, $NaCl$ und ameisensaures Natrium, $NaCHO_2$, isobar, indem $B(Cl) = B(CHO_2) = 4$ ist. Man kann demnach schliessen, dass auch die Chloride von Li, K, Rb und Cs isobar sind mit den entsprechenden ameisensauren Salzen.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate für andere isobare Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3. Bromwasserstoffsäure und Natriumnitrat.

$B =$	HBr $1 + 9 = 10$ *Topsoë* berechnet	$NaNO_3$ $4 + 3 + 3 = 10$ *Thomsen* beobachtet	$NaNO_3$ $4 + 3 + 3 = 10$ *Kremers* berechnet
Aq	$d\,\frac{14^0}{14^0}$	$d\,\frac{18^0}{18^0}$	$d\,\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$
25	1·1160	1·1137	1·1135
50	1·0595	1·0600	1·0595
100	1·0301	1·0311	1·0306
200	1·0152	1·0160	1·0155

Tabelle 4. Lithiumbromid und Kaliumnitrat.

$B =$	$LiBr$ $2 + 9 = 11$ *Kremers* berechnet	KNO_3 $5 + 3 + 3 = 11$ *Thomsen* beobachtet
Aq	$d\,\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\,\frac{18^0}{18^0}$
25	1·1239	1·1228
50	1·0638	1·0651
100	1·0324	1·0336
200	1·0163	1·0173

Tabelle 5. Natriumbromid und Magnesiumchlorid.

$B =$	$NaBr$ $4 + 9 = 13$ *Kremers* berechnet	$MgCl_2$ $5 + 8 = 13$ *Kremers* berechnet
Aq	$d\,\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\,\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$
50	1·0841	1·0816
100	1·0429	1·0420
200	1·0217	1·0213

Tabelle 6. Kaliumkarbonat und Natriumsulfat.

$B =$	K_2CO_3 $10 + 1 + 3 = 14$ *Gerlach* berechnet	Na_2SO_4 $8 + 2 + 4 = 14$ *Marignac* beobachtet
Aq	$d\,\frac{15^0}{15^0}$	$d\,\frac{20^0}{20^0}$
25	1·2295	1·2365
50	1·1249	1·1280
100	1·0654	1·0672
200	1·0335	1·0347
400	1·0169	1·0176

Der Verfasser hat die Dichten von Marignac von $\frac{20^0}{4^0}$ auf $\frac{20^0}{20^0}$ reduziert.

Tabelle 7.

Calciumchlorid, Aluminiumchlorid und Jodwasserstoffsäure.

$B =$	$CaCl_2$ $7 + 8 = 15$ *Gerlach* berechnet	$AlCl_3$ $3 + 12 = 15$ *Gerlach* berechnet	HJ $1 + 14 = 15$ *Topsoë* berechnet
Aq	$d \frac{15^\circ}{15^\circ}$	$d \frac{15^\circ}{15^\circ}$	$d \frac{14^\circ}{14^\circ}$
20	1·2190	1·2155	
50	1·0961	1·0958	1·0961
100	1·0496	1·0498	1·0490
200	1·0253	1·0254	1·0247

Tabelle 8.

Kaliumjodid, Calciumnitrat und Zinkchlorid.

$B =$	KJ $5 + 14 = 19$ *Kremers* berechnet	CaN_2O_6 $7 + 6 + 6 = 19$ *Kohlrausch* berechnet	$ZnCl_2$ $11 + 8 = 19$ *Kremers* berechnet
Aq	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$	$d \frac{18^\circ}{18^\circ}$	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$
50	1·1263	1·1261	1·1217
100	1·0650	1·0660	1·0639
200	1·0330	1·0338	1·0328
300	1·0221	1·0227	1·0221

Tabelle 9.

Magnesiumbromid und Kaliumchromat.

$B =$	$MgBr_2$ $5 + 18 = 23$ *Kremers* berechnet	K_2CrO_4 $10 + 9 + 4 = 23$ *Kremers* berechnet
Aq	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$
50	1·1578	1·1539
100	1·0813	1·0810
200	1·0413	1·0414
300	1·0277	1·0279

Tabelle 10.

Calciumbromid, Überjodsäure und Strontiumnitrat.

$B =$	$CaBr_2$ $7 + 18 = 25$ *Kremers* berechnet	JO_8H_5 $14 + 6 + 5 = 25$ *Thomsen* beobachtet	SrN_2O_6 $13 + 6 + 6 = 25$ *Kremers* berechnet
Aq	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$	$d \frac{18^\circ}{18^\circ}$	$d \frac{19{\cdot}5^\circ}{19{\cdot}5^\circ}$
20	1·3947	1·4008	
40	1·2121	1·2165	1·2105
80	1·1102	1·1121	1·1109
160	1·0562	1·0570	1·0570
320	1·0284	1·0288	1·0289

Tabelle 11.

Strontiumbromid und Baryumnitrat.

Da letzteres sehr schwer löslich ist, so können zur Vergleichung nur verdünnte Lösungen herangezogen werden.

$B =$	$SrBr_2$ $13 + 18 = 31$	BaN_2O_6 $19 + 6 + 6 = 31$	
	Kremers berechnet	*Kremers* berechnet	*Thomsen* beobachtet
Aq	$d\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\frac{18^0}{18^0}$
150	1·0766	1·0757	
200	1·0577	1·0574	1·0584
400	1·0291	1·0290	
800	1·0146	1·0146	

Tabelle 12.

Strontiumjodid und Bleinitrat.

$B =$	SrJ_2 $13 + 28 = 41$	PbN_2O_6 $29 + 6 + 6 = 41$	
	Kremers berechnet	*Kremers* berechnet	*Thomsen* beobachtet
Aq	$d\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\frac{19{\cdot}5^0}{19{\cdot}5^0}$	$d\frac{18^0}{18^0}$
50	1·2920	1·2995	
100	1·1517	1·1519	
200	1·0774	1·0774	1·0771
300	1·0519	1·0520	
400	1·0391	1·0391	
500	1·0313	1·0313	

Für die wässerigen Lösungen lassen sich ähnlich wie für manche andere physikalische Eigenschaften chemischer Körper zwei Gleichungen aufstellen, von denen die eine mit Bezug auf das Molekulargewicht A als die A-Formel, die andere mit Bezug auf die Densitätszahl B als die B-Formel bezeichnet werden möge.

Die A-Formel ist den Thomsenschen Arbeiten entnommen und lautet:

$$r = \frac{18\,Aq + A}{d\frac{18^0}{18^0}} - 18\,Aq.$$

18 ist das Molekulargewicht des Wassers und r der Rest, d. i. der Wert, der sich ergiebt, wenn man vom Volum der Lösung das Volum des Wassers subtrahiert. (Es ist zu beachten, dass der in ccm ausgedrückte Rest gleich $\frac{r}{Q\frac{18^0}{4^0}}$ ist, wenn Q die Dichte des Wassers bedeutet.)

Sind γ und M zwei Grössen, so lautet die B-Formel:

$$d\frac{t^0}{t^0} = \frac{3\,Aq + B\gamma}{3\,Aq + 3\,M}$$

oder auch:
$$d\frac{t^0}{t^0} - 1 = \frac{B\gamma - 3\,M}{3\,Aq + 3\,M} = \frac{\frac{B\gamma}{3} - M}{Aq + M}.$$

d ist die Dichte einer Lösung, welche ein Molekül der chemischen Verbindung von der Densitätszahl B in Aq Wassermolekülen gelöst enthält.

Man besitzt nun noch eine dritte Formel, nämlich die folgende bequeme Interpolationsformel:

$$d\frac{t^0}{t^0} - 1 = \frac{r}{Aq + \lambda},$$

wo die beiden neuen Grössen r und λ sich sowohl durch Grössen der A-Formel als auch durch solche der B-Formel ausdrücken lassen. Diese Interpolationsformel giebt die beobachteten Dichten mit überraschender Genauigkeit wieder. Namentlich bei der Berechnung von Gerlachs Resultaten durch die obige Formel ist es dem Verfasser gelungen, die Dichten bis auf die vierte Dezimale genau zu berechnen.

Es ergiebt sich nunmehr:

nach der A-Formel:	nach der B-Formel:
$r = \frac{A - r}{18}$	$r = \frac{B\gamma}{3} - M$
$\lambda = \frac{r}{18}$	$\lambda = M.$

Hier sollen nur die beiden Ausdrücke für r näher betrachtet werden. Aus:

$$r = \frac{A - r}{18} = \frac{B\gamma}{3} - M$$

resultiert nämlich die Gleichung:

$$r = A + 18\,M - 6\,B\gamma.$$

Diese Beziehung gestattet, da zumeist $\gamma = \sqrt{1{\cdot}5}$ ist, von den drei Grössen r, M und B die eine zu berechnen, wenn die beiden anderen bekannt sind.

Wie die Erfahrung lehrt, nimmt M für die verschiedenen gelösten Substanzen auch verschiedene Werte an. So ist z. B. $M = 0$ für Verbindungen von der Zusammensetzung $R'OH$ oder $R''(OH)_2$ oder $R''(ClO_3)_2$. Die Fettsäuren und ihre Salze mit R' haben folgende M: für die erste Säure CH_2O_2 (Ameisensäure) ist $M = 1$, für die zweite

$C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $M = 2{\cdot}25$, für die dritte $C_3H_6O_2$ (Propionsäure) $M = 3{\cdot}50$ u. s. f. immer für jedes CH_2 um 1·25 zunehmend. Für die zweiwertigen Salze $R''(C_pH_{2p-1}O_2)_2$ verdoppeln sich die Werte von M.

Es sollen hier noch die Werte von M für die in den ersten zwölf Tabellen enthaltenen isobaren Substanzen angegeben werden. Es ist $M = 1$ für Verbindungen $R'X$ und $R''X_2$, wo X entweder F, Cl, Br, J oder NO_3 ist, ferner für $R'''Cl_3$ (z. B. $AlCl_3$), R'_2CrO_4 und JO_6H_5; $M = -1$ für R'_2CO_3 und R'_2SO_4.

Wie man erkennen wird, haben die einander isobaren Verbindungen auch immer gleiche M. Neben der Gleichheit der Densitätszahlen B ist nun aber auch diese Gleichheit der Werte M eine notwendige Bedingung, damit die wässerigen Lösungen isobar sind; dies folgt aus der B-Formel:

$$d\frac{t^0}{t^0} = \frac{3Aq + B\gamma}{3Aq + 3M}.$$

Die Grösse γ ist ein Koëffizient, der die Densitätszahl B stetig begleitet, sobald sich die Substanzen in Lösung befinden. Anscheinend ist dieser Koëffizient ein Zeichen dafür, dass ein Körper mit der kleineren der beiden Troutonschen Konstanten (der latenten Verdampfungswärmen) 21·139 und 25·89 in dem Körper (nämlich Wasser) mit der grösseren dieser Konstanten gelöst ist. Wenigstens stimmt die Grösse $\gamma = \sqrt{1{\cdot}5} = 1{\cdot}2247$ mit dem Verhältnis $\frac{25{\cdot}89}{21{\cdot}139} = 1{\cdot}2247$ vollkommen überein (vergl. J. A. Groshans, Wied. Ann. **64**, 778. 1898).

Für diese anscheinend etwas gewagte Hypothese spricht auch der Umstand, dass die Reste r von essigsaurem Natrium und ameisensaurem Natrium den Koëffizienten 1·2247 zeigen, während für die Reste der beiden Säuren $\gamma = 1$ ist. Die folgende Tabelle 13 enthält die beobachteten und die nach der Gleichung $r = A + 18M - 6B$ berechneten Reste dieser beiden und noch zweier anderen Säuren.

Tabelle 13.

Schwefelsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Säuren	M	B	Aq	d beobachtet	Beobachter	r beobachtet	r berechnet
H_2SO_4	−1	8	200	1·0180	*Thomsen*	+ 33·4	+ 32·0
$H_2C_2O_4$	0	8	200	1·0116	*Nicol*	+ 47·7	+ 42·0
CH_2O_2	+ 1	5	60	1·0102	*Ludeking*	+ 34·6	+ 34·0
$C_2H_4O_2$	+ 2·25	8	30	1·0113	„	+ 53·3	+ 52·5

Es sei noch erwähnt, dass Louguinine (siehe Beiblätter zu den Annalen der Physik **24**, 1112. 1900; Arch. Gen. **9**, 5—26. 1900)

die latente Verdampfungswärme von Essigsäure $C_2H_4O_2$ gleich 89·79 fand, woraus sich die Troutonsche Konstante zu 13·74 ergiebt. Da die Moleküle der Essigsäure stark polymerisiert sind, so erscheint es nötig, den gefundenen Wert zu verdoppeln. Man erhält dann den Wert 27·48 (für $C_4H_8O_4$), der sich dem für Wasser geltenden Wert 25·89 sehr nähert.

Aus der obigen Formel:

$$d - 1 = \frac{\frac{B\gamma}{3} - M}{Aq + M}$$

folgt für jede gelöste Substanz:

$$B = f(d, Aq, M, \gamma).$$

In der folgenden Tabelle 14 sind enthalten: 1. die von Thomsen beobachteten Werte $\left(d\frac{18^0}{18^0} - 1\right)$ von sechs Lösungen mit $M = +1$ bei $Aq = 200$; 2. die berechneten $B = \frac{3M + 3(d-1)(Aq + M)}{\gamma}$ mit $\gamma = \sqrt{1 \cdot 5}$; 3. die beobachteten r; 4. die berechneten $r = A + 18M - 6B\sqrt{1 \cdot 5}$; 5. die berechneten $B = f(r, A, M, \gamma) = \frac{A + 18M - r(\text{beob.})}{6\sqrt{1 \cdot 5}}$.

Tabelle 14.

Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumnitrat und Kaliumnitrat.

Substanzen	$d - 1$ beobachtet	B berechnet aus d	B berechnet aus r (beob.)	B richtig	r beobachtet	r berechnet
HCl	0·0052	5·01	5·01	5	+ 17·7	+ 17·8
HNO_3	0·0094	7·08	7·08	7	+ 29·0	+ 29·6
$NaCl$	0·0118	8·26	8·24	8	+ 16·0	+ 17·7
KCl	0·0136	9·14	9·18	9	+ 25·0	+ 26·4
$NaNO_3$	0·0160	10·33	10·34	10	+ 27·0	+ 29·5
KNO_3	0·0173	10·96	10·98	11	+ 38·3	+ 38·2

Nach der allgemeinen B-Formel:

$$d\frac{t^0}{t^0} - 1 = \frac{B\gamma - 3M}{3(Aq + M)}$$

sind noch in der folgenden Tabelle 15 für einige Werte Aq die Dichten berechnet worden, und zwar für $\gamma = \sqrt{1 \cdot 5}$, $B = 14$, $M = -1$; 0 und $+1$. Z. B. die beiden in Tabelle 6 enthaltenen Verbindungen Kaliumkarbonat und Natriumsulfat haben $B = 14$ und $M = -1$.

Tabelle 15.

Mit $B = 14$ berechnete Dichten.

Aq	Berechnete Dichten d		
	$M = -1$	$M = 0$	$M = +1$
25	1·2798	1·2286	1·1813
50	1·1370	1·1143	1·0925
100	1·0678	1·0572	1·0454
200	1·0337	1·0286	1·0235
400	1·0168	1·0143	1·0118

Nachtrag.

Der Verfasser möchte noch einige weitere Gründe für die Behauptung beibringen, dass die beiden Werte $\sqrt{1\cdot5}$ und 1 der Grösse γ in engem Zusammenhang mit der Thatsache stehen, dass der im Wasser gelöste Körper die der Konstante 21·139 entsprechende latente Verdampfungswärme besitzt, während für den auflösenden Körper selbst (das Wasser) die Verdampfungswärme der Konstante 25·89 entspricht.

Liesse sich die Richtigkeit dieser Hypothese beweisen, so würde dieselbe manche Vorteile gewähren; u. a. hätte man dann ein Mittel zu bestimmen, welche der beiden Troutonschen Konstanten auf irgend einen vorliegenden Körper anwendbar ist, was weiter zu einer endgültigen Scheidung zwischen den beiden Arten von chemischen Substanzen führen würde, welche sich durch verschiedene physikalische Eigenschaften auszeichnen.

Jedenfalls dürfte es nützlich sein, zu zeigen, dass die Lösungen zweier Körper von der gleichen Densitätszahl B und von gleichem M aber von verschiedenem γ nicht isobar sind, obgleich es ceteris paribus alle ihre Verbindungen sind. So sind $NaCl$ und $NaCHO_2$ isobar (vergl. Tabelle 1), aber HCl und $H(CHO_2)$ sind es keineswegs, wie dies die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 16.

Chlorwasserstoffsäure und Ameisensäure.

$B =$ Aq	HCl $1 + 4 = 5$ *Thomsen* $d\,\frac{18^0}{18^0}$	CH_2O_2 $1 + 2 + 2 = 5$ *Ludeking* $d\,\frac{22^0}{22^0}$
10	1·0832	1·0482
20	1·0450	1·0271
50	1·0193	1·0120

Für CH_2O_2 ist eben $\gamma = 1$ und demnach:

$$(3Aq + 3M)(d - 1) + 3M = B,$$

während für die Körper mit $\gamma = \sqrt{1 \cdot 5}$

$$(3Aq + 3M)(d - 1) + 3M = B\sqrt{1.5}$$

ist.

Erstere Formel ist in den beiden folgenden Tabellen auf die Lösungen von Ameisensäure und Essigsäure angewandt worden.

Tabelle 17.

Ameisensäure CH_2O_2, $B = 5$, $M = 1$.

Beobachtungen von *Ludeking*.

Aq	$(3Aq + 3M) \times \left(d\frac{22^0}{22^0} - 1\right) + 3M = B$
10	$33 \times 0{\cdot}0482 + 3 = 4{\cdot}59$
70	$213 \times 0{\cdot}0088 + 3 = 4{\cdot}87$
80	$243 \times 0{\cdot}0078 + 3 = 4{\cdot}89$
90	$273 \times 0{\cdot}0072 + 3 = 4{\cdot}97$

Tabelle 18.

Essigsäure $C_2H_4O_2$, $B = 8$, $M = 2{\cdot}25$.

Beobachtungen von *Ludeking*.

Aq	$(3Aq + 3M) \times \left(d\frac{22^0}{22^0} - 1\right) + 3M = B$
1	$9{\cdot}75 \times 0{\cdot}0677 + 6{\cdot}75 = 7{\cdot}41$
10	$36{\cdot}75 \times 0{\cdot}0292 + 6{\cdot}75 = 7{\cdot}82$
20	$66{\cdot}75 \times 0{\cdot}0193 + 6{\cdot}75 = 8{\cdot}03$

Die Grösse M für irgend eine Säure ist gegeben, sobald man genaue Beobachtungen von der Lösung eines ihrer Salze besitzt.

Kremers und Nicol haben nun die Lösungen zweier Salze der Weinsäure $C_4H_6O_6$, und zwar von $K_2C_4H_4O_6$ und $Na_2C_4H_4O_6$ untersucht. Wendet man auf ihre Beobachtungen die Formel:

$$M = \frac{6B\sqrt{1 \cdot 5} + r\,(\text{beob.}) - A}{18}$$

an, so ergiebt sich $M = 1{\cdot}5$. Es dürfte daher auch für die Weinsäure selbst $M = 1{\cdot}5$ sein.

Da ferner übereinstimmende Beobachtungen von Thomsen und Gerlach an der Weinsäure vorliegen, so mögen dieselben noch zur Bestätigung herangezogen werden. Es sollen Thomsens Resultate verwendet werden. Für $Aq = 200$ ist $d\frac{18^0}{18^0} = 1{\cdot}0186$ und, da $A = 150$,

so ist:

$$r = \frac{18\,Aq + A}{d\,\frac{18^0}{18^0}} - 18\,Aq = 81{\cdot}5$$

und, $\gamma = 1$ gesetzt:

$$M = \frac{6\,B + r - A}{18} = \frac{96 + 81{\cdot}5 - 150}{18} = 1{\cdot}53.$$

Die weiteren Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 19.

Weinsäure $C_4H_6O_6$, $B = 16$, $M = 1{\cdot}5$.

Aq	$(3\,Aq + 3\,M) \times \left(d\,\frac{18^0}{18^0} - 1\right) + 3\,M = B$
50	154·5 × 0·0677 + 4·5 = **15·0**
100	304·5 × 0·0358 + 4·5 = **15·4**
200	604·5 × 0·0186 + 4·5 = **15·7**

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Weinsäure eine der Konstante 25·89 entsprechende Verdampfungswärme besitzt.

Mittels der Interpolationsformel:

$$d\,\frac{t}{t} - 1 = \frac{v}{Aq + \lambda}$$

lässt sich häufig auch das spezifische Gewicht der wasserfrei gedachten Substanz wenigstens sehr angenähert berechnen. Es mögen zwei Beispiele hierfür angegeben werden.

Aus zwei verschiedenen Beobachtungen (Aq, d) und (Aq', d') berechnet man die Konstanten v und λ:

$$v = \frac{(Aq' - Aq)(d' - 1)(d - 1)}{d - d'}$$

$$\lambda = \frac{Aq'(d' - 1) - Aq(d - 1)}{d - d'}.$$

Mithin ist:

$$\frac{v}{\lambda} = \frac{(Aq' - Aq)(d' - 1)(d - 1)}{Aq'(d' - 1) - Aq(d - 1)}.$$

Nennt man das spezifische Gewicht der wasserfreien Substanz ϑ, so findet man dasselbe durch die Formel:

$$\vartheta\,\frac{t}{t} = 1 + \frac{v}{\lambda}.$$

Erstes Beispiel: Ameisensäure.

Aus den Beobachtungen von *Ludeking*.

Aq	$d-1$
1	0·1650
50	0·0120

berechnet sich $\vartheta = 1{\cdot}223$, während Ludeking $\vartheta \frac{22^0}{22^0} = 1{\cdot}218$ fand.

Zweites Beispiel: Glycerin, $C_3H_8O_3$:

Aus den Beobachtungen von Nicol.

p	Aq	$d\frac{20^0}{20^0}$
80	1·2778	1·2101
10	46	1·0239

(p Prozentgehalt) berechnet sich $\vartheta = 1{\cdot}270$, während Nicol $\vartheta \frac{20^0}{20^0} =$ 1·264 fand.

Scheveningen, im März 1901.

Über die physikalische Isomerie des Thallopikrats.

Von

W. O. Rabe.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das Thallopikrat besteht nach den Angaben der chemischen Litteratur[1]) aus dem Kaliumpikrat ähnlichen gelben explosiven Blättchen oder Nadeln. Des Cloiseaux und Lamy[2]) berichten in einer krystallographisch chemischen Abhandlung über die Thalliumsalze noch von einer zweiten roten Form dieses Pikrats. Ich habe das Salz eingehender untersucht und will im folgenden über die Ergebnisse berichten.

Thallium wurde zunächst in Sulfat übergeführt, indem es in erbsengrossen Stücken in einem Kolben mit wenig Wasser überschichtet und dann mit etwas mehr konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde, als nach der Berechnung zur Bildung von Thallosulfat nötig ist. Das Metall löst sich so bei Wasserbadtemperatur ziemlich rasch unter Wasserstoffentwickelung auf, während es von verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1·17) auch beim Erwärmen nur wenig angegriffen wird. Aus der verdünnten und dann filtrierten Lösung schied sich nach dem Einengen das Thallosulfat in langen, farblosen Nadeln ab, von denen bei einer zur Kontrolle der Reinheit ausgeführten Schwefelsäurebestimmung:

0·3867 g Substanz 0·1780 g Baryumsulfat lieferten.
Für Tl_2SO_4 berechnet: 15·87 % SO_3,
gefunden: 15·77 „

Durch Fällung der wässerigen Thallosulfatlösung mit Baryumhydroxyd in der Siedehitze und darauf folgende Filtration wurde eine klare Lösung von Thallohydroxyd erhalten, die alkalisch reagiert und an der Luft Kohlensäure absorbiert. Zu dieser Lösung wurde dann eine wässerige oder alkoholische Lösung von Pikrinsäure gegeben. (Die verwandte Pikrinsäure war reinstes Präparat von Merck und

---

[1]) Kuhlmann, Lieb. Ann. **126**, 78. — Böttger, Jahresber. **7**, 860 (1866).
[2]) Études chimiques, optiques et cristallographiques sur les sels de Thallium (présenté à l'Acad. d. sc. 1868).

schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol bei 121·5° korrig. Körner[1]) giebt ihren Schmelzpunkt zu 122·5°. Mills[2]) zu 121·08° an.)

Dabei schied sich immer ein Niederschlag eines Aggregats von feinen, gelben Nädelchen ab. Lässt man diese einige Tage bei Zimmertemperatur mit der Lösung stehen, aus der sie sich abgeschieden haben, so bilden sich zwischen den gelben Nadeln kleine rote, glänzende Krystalle, deren Menge mit der Zeit zunimmt. Da die rote Substanz spezifisch schwerer ist als die gelbe, so lässt sich die Trennung beider durch Schlämmen mit nicht lösenden Flüssigkeiten, wie Äther oder Ligroin, bewerkstelligen.

I. Die gelben Nadeln wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie verpuffen bei raschem Erhitzen im Reagensrohr unter Lichterscheinung und Verkohlung. Noch lebhafter ist die Zersetzung, wenn man sie mit einem heissen Draht berührt, wobei sich ein rötlicher Rauch entwickelt. Durch starken Schlag waren sie nicht zur Explosion zu bringen.

Erhitzt man die Substanz langsam, so beginnt über 230° eine mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung, bis bei 285° die Masse sich plötzlich schwarzbraun färbt, schmilzt und lebhaft im Erhitzungsrohr emporsteigt.

24stündiger Aufenthalt über wasserentziehenden Mitteln und ebenso 4stündiges Erwärmen auf 150° verändern das Gewicht der Krystalle nicht.

Salzsäure zersetzt in der Wärme unter Abscheidung von Thallochlorid. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung von Thallosulfat und Pikrinsäure, die natürlich beim Verdünnen mit Wasser die gelbe Farbe der Pikrinsäureanionen zeigt.

In der Substanz wurden Kohlenstoff, Wasserstoff, Thallium quantitativ bestimmt, und zwar letzteres als Sulfat und Jodür. Zur Thalliumbestimmung wurden die abgewogenen Krystalle im Porzellantiegel mit reiner konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und die abgeschiedene Kohle über der Bunsenflamme verbrannt. Dabei entweicht unter Zusammensintern noch einmal etwas Schwefelsäure, die von der Zersetzung des zuerst gebildeten sauren Sulfats[3]) herrührt. Schliesslich wurde das zurückbleibende rein weisse Thallosulfat bis zur Gewichtskonstanz eben über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Es färbt sich in der Hitze gelb.

---

[1]) Jahresber. **7**, 616 (1867).
[2]) Phil. Mag. (5) **14**, 27.
[3]) Castangen und P. E. Browning, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 155 (1900).

Hält man die Temperaturbedingungen sorgfältig ein, so ist diese zuerst von Crookes[1]) angegebene Methode zuverlässig.

I. 0·1420 g Substanz gaben 0·0831 g Sulfat Tl_2SO_4.
II. 0·2372 „ „ 0·1382 „

Für $C_6H_2(NO_2)_3OTl$ berechnet: 47·22% Tl.
gefunden: 47·31, 47·17·

Auch die Bestimmung des Thalliums als Jodür, die zuerst von Werther[2]) empfohlen und von Hebberling[3]) und Baubigny[4]) weiter entwickelt wurde, lieferte brauchbare Werte.

0·3313 g Substanz gaben 0·2527 g Jodür TlJ.

Bezüglich der Verbrennung stehen meine Erfahrungen im Einklang mit den Angaben Benedikts[5]) über die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen. Nach ihm zeigen sich nämlich bei Pikrinsäure und ihren Derivaten die grössten Schwierigkeiten, gute Resultate oder überhaupt nur eine reguläre Verbrennung zu bekommen, wie es ja wegen der Anhäufung von Nitrogruppen in diesen Körpern zu erwarten war.

Die besten Zahlen wurden von mir erhalten bei möglichst langsamer Verbrennung der feingepulverten und mit viel Bleichromat innig gemischten Substanz. Es musste eine mindestens 40 cm lange Schicht blanker Kupferspiralen zur Reduktion der Stickoxyde vorgelegt werden, die auf ziemlich helle Rotglut erhitzt wurde.

I. 0·1145 g Substanz gaben 0·0730 g CO_2 und 0·0133 g H_2O.
II. 0·2152 „ „ 0·1360 „ „ 0·0143 „
III. 0·2195 „ „ 0·1367 „ „ 0·0149 „

Für $C_6H_2(NO_2)_3OTl$ berechnet: 16·66% C 0·47% H.
gefunden: 17·38 17·19 16·98 1·30 0·74 0·75

Die gelben Nadeln sind also der Entstehung, Analyse und ihren Eigenschaften nach Thallopikrat.

II. Die roten Krystalle zeigen gegen Reagenzien dasselbe Verhalten wie die gelben und haben nach der Analyse auch die gleiche Zusammensetzung wie diese.

Thalliumbestimmung:

I. 0·1669 g Substanz gaben 0·0974 g Tl_2SO_4.
II. 0·3252 „ „ 0·2495 TlJ

Für $C_6H_2(NO_2)_3OTl$ berechnet: 47·22% Tl,
gefunden: 47·24 47·31

[1]) Chem. News 8, 243 (1863). [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 1 (1864).
[3]) Lieb. Ann. 134, 11 (1865). [4]) Baubigny, Compt. rend. 113, 544 (1891).
[5]) Americ. Chem. Journ. 23, 334 (1900).

Verbrennung:

I. 0·2990 g Substanz gaben 0·1910 g CO_2 und 0·0209 g H_2O.
II. 0·2028 „ „ 0·1258 „ „ 0·0140 „

Für $C_6H_2(NO_2)_3OTl$ berechnet: 16·66% C 0·47% H
gefunden: 17·45 16·91 0·77 0·76

Wir haben also auch in den roten Krystallen Thallopikrat vor uns. Die beiden Formen unterscheiden sich aber durch physikalische Eigenschaften wie:

1. Farbe.

2. Spezifisches Gewicht. Der Unterschied dieser physikalischen Konstanten fand, wie schon erwähnt, Verwendung zur mechanischen Trennung der beiden Formen des Pikrats. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde die von Davy eingeführte „Schwebemethode" gewählt, die trotz ihrer Bequemlichkeit und Genauigkeit noch viel zu wenig benutzt wird. Retgers[1]) hat ausführlich über diese Methode berichtet.

Ein Gemisch von Methylenjodid, spez. Gew. 3·34, und Toluol, spez. Gew. 0·88, diente als Schwebeflüssigkeit, von der das Thallopikrat, wie ein Versuch zeigte, nach 24 stündiger Einwirkung nicht angegriffen war. Die für die Untersuchung benutzten Krystalle waren unter dem Mikroskop ausgelesene Exemplare mit möglichst wenig Einschlüssen von Luft oder Mutterlauge, die ja den Wert des spez. Gewichtes erheblich beeinflussen. Aber auch diese Proben zeigten noch merklich verschiedene Dichten in der Schwebeflüssigkeit. Wenn die schwersten Krystalle gerade schwebten, wurde die Flüssigkeit möglichst rasch, um die durch verschiedene Verdunstungsgeschwindigkeit ihrer Komponenten entstehenden Veränderungen ihrer Dichte zu verringern, in das Pyknometer übergeführt. Verwandt wurden ein Sprengelsches Pyknometer in der von Ostwald[2]) verbesserten Form und ein Muthmannsches, die übereinstimmende Resultate lieferten.

	A. Gelbe Form.			B. Rote Form.		
	2·9926	bei	16°	3·1654	bei	16·5°
	2·9968		17°	3·1647		16°
	2·9915		16·5°	3·1638		19°
	2·9921		18·5°	3·1630		16°
Mittel	2·993	bei	17°	3·164	bei	17°

Die Dichte der gelben Form ist also bei 17° um 5·4% kleiner als die der roten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 289—315 (1889).
[2]) Physiko-chemische Messungen. Leipzig 1893, 110.

3. Löslichkeit. Sie wurde für beide Formen in Wasser und Methylalkohol bestimmt, und zwar durch zwei- bis zwölfstündiges Schütteln mit dem Lösungsmittel im Thermostaten, dessen Temperatur sich mittels eines Ostwaldschen Toluolregulators leicht auf 0·1° konstant halten liess. Substanz und Lösungsmittel befanden sich in Flaschen von 250 ccm Inhalt, die ausserdem noch einige rundgeschmolzene Glasstäbe von 4—5 cm Länge enthielten. Letztere sollten durch ihre zerreibende Wirkung bei der Bewegung der Flaschen für dauernde Anwesenheit recht feinkörnigen Bodenkörpers sorgen, wodurch ja die Erreichung der Löslichkeitsgrenze beschleunigt wird, und gleichzeitig den schädlichen Einfluss verschiedener Korngrösse herabmindern, auf den Ostwald[1]) gelegentlich einer Untersuchung über die vermeintliche Isomerie des Quecksilberoxyds hingewiesen hat. Flaschen und Glasstäbe waren vor der Bestimmung einige Stunden mit den betreffenden reinen Lösungsmitteln ausgekocht worden. Zur Kontrolle, ob nach einer bestimmten Zeit thatsächlich das Lösungsgleichgewicht erreicht war, wurde in einigen Fällen die Löslichkeit sowohl vom Zustand der Untersättigung wie von dem der Übersättigung her festgestellt. Beide Werte zeigten stets genügende Übereinstimmung. Nach Beendigung des Schüttelns blieben die Lösungen noch ein bis zwei Stunden im Thermostaten stehen, um den Bodenkörper abzusetzen. Dann wurden mittels Pipetten, die gleichfalls die Temperatur des Thermostaten hatten und an ihrer Ausflussöffnung Wattefilter trugen, Proben der Lösungen entnommen und in gut verschliessbaren Gläsern abgewogen und dann vorsichtig zur Trockne verdampft. Die Rückstände wurden noch zwei Stunden bei 120° getrocknet und hierauf gewogen. Die beiden nachfolgenden Tabellen geben die Resultate der Bestimmungen.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Thallopikrats in Wasser.

A. Rote Form.

Temperatur	g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Millimol gelöste Substanz in 1000 g Lösungsmittel
0°	0·135	3·12
18	0·36	8·33
22	0·425	9·84
25	0·475	10·99
30	0·575	13·31
35	0·68	15·74
40	0·825	19·09
45	1·01	23·38
47	1·14	26·39

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

B. Gelbe Form.

Temperatur	g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Millimol gelöste Substanz in 1000 g Lösungsmittel
45°	1·04	24·07
47	1·10	25·46
48	1·13	26·16
49	1·16	26·85
50	1·205	27·89
51	1·245	28·82
53	1·34	31·02
57	1·54	35·65
60	1·73	40·05
63	1·92	44·44
65	2·05	47·45
70	2·43	56·25

Tabelle 2.

Löslichkeit des Thallopikrats in Methylalkohol.

A. Rote Form.

0°	0·39	9·03
18	0·59	13·66
22	0·65	15·05
25	0·70	16·20
30	0·795	18·40
35	0·90	20·85
40	1·02	23·61
45	1·17	27·08
47	1·265	29·28

B. Gelbe Form.

45°	1·195	27·66
47	1·245	28·82
48	1·265	29·28
49	1·295	30·00
50	1·325	30·67
51	1·355	31·37
53	1·41	32·63
57	1·54	35·65
60	1·65	38·19
63	1·77	40·97
65	1·84	42·59

Die Löslichkeitsdifferenz der beiden Modifikationen ist also gering. Der grösste gemessene Unterschied beträgt (nur 0·93 Millimol in 1000 g) 3·52 % in Wasser von 47°.

4. Krystallform. Herr Prof. Stephanowitsch aus Belgrad war so liebenswürdig, die krystallographische Untersuchung der beiden Formen

auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Er berichtet folgendes:

Rote Krystalle. Monoklin, hemimorph.

Axenverhältnis: $a : b : c = 2{\cdot}1118 : 1 : 2{\cdot}3345$.

$\measuredangle \beta = 100^\circ\ 58'$.

Beobachtete Flächen (100); (110); (120); (001); $(\bar{1}01)$; (101); $(\bar{1}\bar{2}4)$.

Ausserdem noch sehr selten (410) und $(9\bar{6}8)$.

Die Krystalle sind entweder langprismatisch oder tafelförmig nach (100) ausgebildet.

Gelbe Krystalle. Triklin (nahe monoklin).

Axenverhältnis $a : b : c = 1{\cdot}0718 : 1 : 0{\cdot}5055$.

$\alpha = 92^\circ 14'$, $\beta = 104^\circ 58'$, $\gamma = 89^\circ 40'$.

Gewöhnliche Kombination (110); $(1\bar{1}0)$; (210); $(2\bar{1}0)$; (001). Dazu kommen noch abwechselnd (100); (010); $(0\bar{1}1)$; $(12\bar{2})$; $(21\bar{2})$ und $(44\bar{5})$. Von Endflächen war gewöhnlich nur (001) vorhanden. Andere Endflächen sind selten und sehr klein.

Die Krystalle sind sehr dünne, lange Nadeln mit stark gestreiften Prismenflächen.

Aus dieser Untersuchung geht einmal hervor, dass die Krystalle der beiden Modifikationen verschiedene Formen zeigen. Ferner bringt sie das auffallende Ergebnis, dass weder das rote, noch das gelbe Thallopikrat isomorph mit dem rhombisch krystallisierenden Kaliumpikrat ist, was durch die vergeblichen Versuche, Mischkrystalle der beiden Salze zu erhalten, eine Bestätigung findet. Diese Erscheinung ist überraschend, weil sonst bekanntlich in zahlreichen Fällen eine ausgeprägte Isomorphie bei den sich entsprechenden Salzen des Kaliums und einwertigen Thalliums beobachtet wurde, und wird deshalb im hiesigen Institut weiter verfolgt. Über die Ergebnisse wird in der Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden.

Umwandlung und Umwandlungspunkt der beiden Formen des Thallopikrats.

Erwärmt man die roten Krystalle, so wandeln sie sich ohne Gewichtsveränderung mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit in die gelbe Form um. Nach 24 stündigem Erwärmen auf 76° zeigten vorher klare, rote Krystalle an vereinzelten Stellen eine ganz geringe Trübung von gelber Farbe; auf 130° und darüber erhitzt, wurden dieselben Krystalle in wenigen Sekunden durch ihre ganze Masse gelb. Die Anwesenheit von Lösungsmitteln, wie Wasser oder Methylalkohol, erleichtert die Umwandlung bedeutend. So veränderten z. B. rote Krystalle, die mit einigen Tropfen Wasser benetzt waren, schon nach sechs-

stündigem Erwärmen auf 76° ihre Farbe. Ja, selbst bei 50° liess sich so noch der Übergang von rot in gelb beobachten. Diese Versuche beweisen, dass in einem Temperaturgebiet, welches seine untere Grenze bei etwa 50° hat, die gelbe Form des Thallopikrats die stabile ist.

Der umgekehrte Vorgang, die Verwandlung der gelben in die rote Modifikation, tritt unterhalb etwa 40° ein, verläuft aber noch träger als die zuerst besprochene Umwandlung. Gelbe Nadeln, die unter Ausschluss von Lösungsmittel einige Monate bei Zimmertemperatur dem Tageslicht ausgesetzt waren, hatten sich nach dieser Zeit nur zu sehr geringem Teil in die rote Modifikation verwandelt. Auch hier bewiesen Versuche den fördernden Einfluss von Lösungsmitteln auf die Umwandlung. Dass das Licht in gleichem Sinne wirkt, illustrierte folgender Versuch recht deutlich. In der Hitze gesättigte Lösung von Thallopikrat wurde in zwei Reagiergläsern erkalten gelassen, von denen das eine durch Umwickelung mit schwarzem Papier vor Licht geschützt war. Nach fünftägigem Stehen bei sonst gleichen Bedingungen hatten sich im belichteten Rohr zahlreiche rote Kryställchen unter den zuerst ausgeschiedenen gelben Nadeln gebildet, während in der unbelichteten Lösung nur wenige entstanden waren.

Die Gleichgewichtstemperatur, d. h. der Umwandlungspunkt der beiden Formen des Thallopikrats liegt also zwischen 40 und 50°. Für die genaue Bestimmung dieses Punktes kann die nächstliegende Methode durch Beobachtung des Farbenumschlags, wie sie für Quecksilberjodid von Oppenheim[1]) und Schwarz[2]), für Silberjodid von Wernicke[3]) und Schwarz[4]) benutzt wurde, wegen der grossen Trägheit der Umwandlung keine Anwendung finden. Aus demselben Grunde ist hier auch die von Reicher[5]), van't Hoff[6]) und Deventer angegebene dilatometrische Methode nicht brauchbar. Dagegen führt beim Thallopikrat ein dritter Weg zum Ziel, nämlich die Beobachtung des Verlaufs der Löslichkeitskurven. Denn da die polymorphen Formen einer Substanz nur bei ihrer Gleichgewichtstemperatur gleiche[7]) Löslichkeit besitzen, während bei allen anderen Temperaturen nach einem von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 573 (1869).

[2]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlung polymorpher Körper. Preisschrift Göttingen 1892.

[3]) Pogg. Ann. **142**, 560 (1871). [4]) loc. cit.

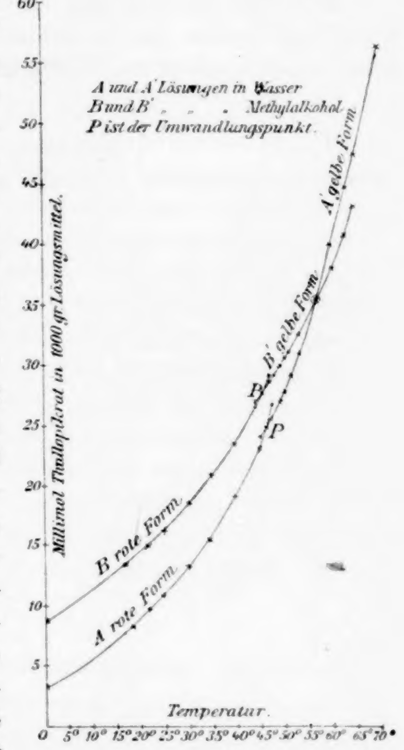
[5]) Zeitschr. f. Krystallogr. **8**, 593 (1884).

[6]) Diese Zeitschr. **1**, 165 (1887).

[7]) K. Schaum, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 126 (1898). — R. Schenck, Diese Zeitschr. **29**, 546 (1899); **33**, 445 (1900).

van't Hoff[1]) und Ostwald[2]) ausgesprochenen Satze die weniger beständige Form mit dem höheren Energieinhalt die grössere Löslichkeit unabhängig vom Lösungsmittel aufweist, so müssen sich die Löslichkeitskurven der Formen eines polymorphen Körpers im Umwandlungspunkte schneiden.

Trägt man zu dem Ende die in den Tabellen 1 und 2 verzeichneten Löslichkeitswerte in ein Koordinatensystem ein, in dem die Abscisse die Temperaturen und die Ordinate die Konzentration als millimol gelöster Substanz in 1000 g Lösungsmittel angiebt, so erhält man nebenstehendes Kurvenbild. Beide Diagramme ergeben übereinstimmend den Umwandlungspunkt des Thallopikrats bei 46°.



Die Frage, ob wir es beim Thallopikrat mit einem Falle chemischer oder physikalischer Isomerie zu thun haben, ist unschwer zu beantworten. Die Hauptkriterien[3]) für die physikalische Isomerie sind Beschränkung der Isomerie auf den krystallisierten Zustand und Umwandlungsfähigkeit auch bei Ausschluss von Lösungsmittel. Beide zeigt das Thallopikrat, während ihm die wesentlichen Anzeichen chemischer Isomerie, nämlich das chemisch verschiedene Verhalten seiner Modifikationen und die Ausdehnung der Isomerie auf den gelösten Zustand fehlen. Als Ursache der Dimorphie des Thallopikrats ist also nach der heutigen Vorstellung vom Wesen der physikalischen Isomerie lediglich eine nach verschiedenen Punktsystemen stattfindende Anordnung seiner chemisch identischen Molekeln anzunehmen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass auch die charakteristischen Eigenschaften enantiotroper[4]) Stoffe beim Thallopikrat vorhanden sind,

[1]) Vorlesungen **2**, 126.
[2]) Diese Zeitschr. **29**, 170 (1899).
[3]) K. Schaum, Arten der Isomerie. Habilitationsschrift Marburg (1897).
[4]) Lehmann, Molekularphysik **1**, 119. Leipzig 1888.

nämlich ein Umwandlungspunkt und die Möglichkeit umkehrbarer Überführung.

Kurz zusammengefasst lautet also das Ergebnis vorstehender Untersuchung:

Das Thallopikrat tritt in zwei physikalisch isomeren enantiotropen Formen auf, deren Umwandlungspunkt bei 46° liegt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Groth herzlich zu danken für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Hilfsmittel seines Instituts zur Verfügung stellte.

München,
Chemisches Laboratorium des königl. mineralogischen Institutes.

Studien über die Thermochemie sehr verdünnter Lösungen.

Von

H. von Steinwehr.

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Eine grosse Anzahl chemischer Prozesse konnte bisher auf ihre Wärmetönung nicht untersucht werden, da die gebräuchlichen kalorimetrischen Messmethoden nicht empfindlich genug sind, um manche Reaktionen, deren Energieänderungen zu kennen wünschenswert ist, untersuchen zu können. Es war daher zunächst die Aufgabe dieser Arbeit, eine Methode auszuarbeiten, welche es gestattete, Reaktionswärmen, deren Temperaturänderungen sich in der Grössenordnung eines Hundertstelgrades bewegen, mit hinreichender Genauigkeit zu messen.

Es wurden zunächst zahlreiche Versuche mit einem sehr empfindlichen Beckmannschen Thermometer und verschiedenen selbst gefertigten Bolometern in Wheatstonescher Brückenanordnung angestellt. Über die negativen Resultate dieser Versuche ist das Nähere in der Dissertation[1]) nachzusehen.

2. Versuche mit Thermoelementen.

a. Kalorimeteranordnung.

Zwei Akkumulatorengefässe kleinen Formats standen, von Korkschneiden gehalten und durch Korke voneinander getrennt, in einem hohen Akkumulatorengefässe, welches von einem Wassermantel von etwa 18 Litern umgeben war. Um den Wassermantel und unter ihm befand sich eine dicke Watteschicht, während das Ganze nach oben durch Filzplatten abgeschlossen wurde. Die Rührvorrichtung mit Nernstschem Tourenregulator[2]) besorgte sowohl das Rühren der Kalorimeter als auch des Wassermantels, so dass plötzliche Temperaturschwankungen

---

[1]) Inaugural-Dissertation Göttingen 1900.

[2]) Smale, Wied. Ann. **57**, 218.

vollkommen ausgeschlossen waren. Es war sogar zeitweise möglich, die Temperaturdifferenz der beiden Kalorimeter 10 Minuten lang auf 10^{-4} Grad konstant zu erhalten.

b. Thermoelemente.

Schon das erste Instrument aus 10 Elementen, welches ich mir verfertigte, gab sehr gute Resultate, war aber nicht empfindlich genug. Für das zweite endgültige nahm ich 20 Elemente aus Eisenkonstantan und wählte den inneren Widerstand (15·7 Ω) so, dass das Galvanometer gerade noch brauchbare, d. h. nicht zu sehr gedämpfte Ausschläge gab.

Das elektrische Thermometer selbst war wie folgt gebaut. An den beiden Schmalseiten eines länglichen Brettes aus Hartgummi befanden sich je zwanzig Löcher für 40 unten zugeschmolzene, dünnwandige, enge Glasröhrchen, welche darin festgekittet waren. Die Röhrchen waren etwa 2 cm hoch mit Quecksilber gefüllt, um die Oberfläche der Lötstellen, welche in das Quecksilber tauchten, möglichst zu vergrössern und in möglichst innigen Kontakt mit der Flüssigkeit zu bringen. Die wärmeisolierende Wirkung des Glases hat bei den Thermoelementen keinerlei schädlichen Einfluss, da die von ihnen erzeugten Ströme keine irgendwie bemerkliche Temperaturänderung hervorrufen konnten.

Für die Messungen wurde der Apparat reiterförmig über die beiden einander zugekehrten Wandungen der Kalorimetergefässe gesetzt, so dass die Elemente möglichst tief in die Flüssigkeit eintauchten. Von den Thermoelementen führten Drähte direkt zu einem Galvanometer nach D'Arsonval von Siemens & Halske. Es ist dies ein Instrument von ca. 20 Ω Widerstand, welches noch bei 15 Ω äusseren Widerstand nicht zu stark gedämpfte Ausschläge giebt und eine Empfindlichkeit von $6{\cdot}65 . 10^{-9}$ Ampère pro kommutierten mm bei 1·65 m Skalenabstand besitzt.

Von einem Kommutieren des Thermostromes wurde abgesehen, 1. weil dadurch nur noch neue variable Thermokräfte hinzugekommen wären, und 2. hauptsächlich, weil bei der starken Dämpfung des Instrumentes mit dem Ablesen viel länger als 20″ hätte gewartet werden müssen. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung beträgt dann $4{\cdot}5 . 10^{-5}$ Grad pro 0·1 mm Ausschlag, der noch gut ablesbar war. Ich gebe an dieser Stelle die Temperaturempfindlichkeit meiner Anordnung, obgleich ich sie bei meinen Messungen direkt nicht benutzt habe, sondern nach Vorschlag von Herrn Prof. Nernst auf eine andere Weise die zu bestimmenden Werte ermittelt habe.

c. Prinzip der Messung.

Ich verglich vielmehr bekannte und unbekannte Energiegrössen miteinander, 1. indem ich die zu messende Wärmetönung mit einer bekannten Energiemenge kompensierte, und zwar a. dass, wenn beide positiv waren, das eine Kalorimeter die bekannte, das andere die unbekannte Wärmemenge empfing, und b. dass, wenn die unbekannte negatives Vorzeichen hatte, beide Wärmetönungen im selben Kalorimeter hervorgerufen wurden. Diese letztere Anordnung hat den grossen Vorzug, dass die Temperatur sich überhaupt nicht ändert, man also wirklich wie beim Eiskalorimeter Wärmetönungen bei konstanter Temperatur messen kann, 2. indem die Galvanometerausschläge für bekannte und unbekannte Energiemengen in Proportion gesetzt wurden. Man sieht, dass auf diese Weise Temperatur und Wärmekapazität vollkommen herausfallen und infolgedessen alle hiermit verbundenen Fehlerquellen.

d. Glühlampe als Normale.

Die Zuführung der bekannten Energie geschah durch eine sehr kleine Glühlampe mit geradem Kohlefaden, welche an zwei ca. 1·5 mm starken Kupferdrähten befestigt war. Um eine metallische Ableitung der in der Glühlampe erzeugten Wärme zu vermeiden, wurde die Glühlampe so tief eingetaucht, dass die mit Schellack isolierten Zuleitungsdrähte sich in der Länge von mehreren Zentimetern in der Flüssigkeit befanden. Die Verwendung einer Glühlampe hat folgende beiden Vorteile: 1. Da die Glühlampe bis zur schwachen Rotglut erwärmt wurde, so kann man annehmen, dass, da nach dem Stefanschen Strahlungsgesetze die ausgestrahlte Wärmemenge mit der Differenz der vierten Potenzen der absoluten Temperaturen des strahlenden und des bestrahlten Körpers proportional ist, die Temperatur und demgemäss auch der Widerstand der Glühlampe unabhängig von der Temperatur des Kalorimeters ist. 2. Da die Glühlampe eine minimale Wärmekapazität besitzt, so liegt die durch das Hineinbringen der Lampe bewirkte Änderung der Wärmekapazität weit unter der Grenze der Versuchsfehler. Dagegen machten sich im Laufe der Messungen folgende beiden Nachteile geltend: 1. war es nicht immer möglich, die Isolation der Zuleitungsdrähte innerhalb der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten, namentlich war sie in ganz kurzer Zeit zerstört, wenn die Kalorimeterflüssigkeit auch nur in ganz geringem Grade alkalisch war, 2. kam es leider einige Male vor, dass die Stelle, wo beide Zuleitungsdrähte oberhalb der Flüssigkeit zusammentrafen, durch die Flüssigkeit benetzt wurde, so dass in beiden Fällen ein variabler Nebenschluss zur Glühlampe gelegt war, der allerdings sofort

bei der Messung von Spannung und Stromstärke der Lampe bemerkt und entfernt wurde.

Zur Messung von Spannung und Stromstärke der Glühlampe bediente ich mich auf Vorschlag von Herrn Prof. Nernst einer kombinierten Poggendorff-Fechnerschen Methode, und zwar auf folgende Weise: die Spannung an der Glühlampe und zwei Clarkelemente waren gegeneinander mit dem Galvanometer und ca. $11.10^4\,\Omega$ in einen Stromkreis geschaltet. Zur Messung der Stromstärke wurde die Spannung an einem der Glühlampe vorgeschalteten Widerstande aus Konstantan gegen ein Clarkelement mit dem Galvanometer und $11.10^4\,\Omega$ in einen Stromkreis geschaltet. Die auf diese Weise entstehenden kleinen Restausschläge wurden kommutiert gemessen, und zwar wurden auch hier alle elektromotorischen Kräfte an den Elementen kommutiert. Dieser Umstand, sowie die Thatsache, dass ich für sämtliche vorkommende Messungen einschliesslich der Temperaturmessung nur ein Instrument benutzte, machten eine sehr verwickelte Schaltungseinrichtung notwendig, welche aber den Vorteil hatte, dass Irrtümer vollständig ausgeschlossen waren. Die zum Kompensieren benutzten Clarkelemente wurden mehrmals mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normal-Clark verglichen und für richtig gefunden. Der oben erwähnte Abzweigungswiderstand zur Messung der Stromstärke wurde an einer im Institute dauernd aufgestellten Messbrücke von Hartmann und Braun zu $4{\cdot}960\,\Omega$ gemessen. Durch die hier gewählte Messmethode war es unmöglich gemacht, die Leistung der Glühlampe zu variieren. Zur Erzielung beliebig verschieden grosser Energiemengen blieb daher nur noch Veränderlichkeit der Zeit des Stromschlusses, welche natürlich genau gemessen werden musste, übrig. Hierzu diente folgende Vorrichtung: Eine Sekundenuhr mit Arretierung war derart mit dem Stromschlüssel der Glühlampe verbunden, dass Stromschluss die Uhr in Gang setzte, während Öffnen des Stromes arretierte. Die direkte Teilung der Uhr ging bis $0{\cdot}25''$, so dass selbst ziemlich kurze Zeiten noch mit der nötigen Genauigkeit abgelesen werden konnten. Da die Uhr nicht absolute Zeit anzeigte, so wurden häufig mit einer richtig gehenden Uhr Aichungen vorgenommen, und mit der so immer genau gleich gefundenen Korrektion alle Werte umgerechnet. Der Stromschluss wurde durch einen Quecksilberkontakt bewirkt. Das Kontaktnäpfchen war ein eiserner Fingerhut, dessen innere Verzinnung mit der Zeit sich im Quecksilber auflöste, wodurch die leitende Verbindung zwischen Quecksilber und Eisen gestört wurde, was den Anlass zu einer neuen Fehlerquelle gab, die natürlich sofort entfernt wurde, sobald sie sich bemerklich machte. Die gemessenen Zeiten

liegen zwischen 15″ und 120″. Kleinere Energien wurden immer direkt durch Ausschlag gemessen. Die durchschnittliche Leistung der Glühlampe betrug 0·8 Watt.

e. Absolute Temperatur.

Die Feststellung der absoluten Temperatur, bei der die Messung vorgenommen wird, ist für weitaus die meisten kalorimetrischen Messungen von grosser Bedeutung. Deswegen wurde vor und nach jeder Messung die Temperatur des Kalorimeters mit einem direkt in Zehntelgrade geteilten Thermometer gemessen, welches über das ganze benutzte Temperaturgebiet mit einem von der Reichsanstalt beglaubigten Normalthermometer geaicht worden war.

f. Das Ausblasen der Pipette.

Zum Einbringen der Reaktionsflüssigkeit in das Kalorimeter dienten zwei Pipetten (5·04 ccm und 9·55 ccm Inhalt) von der aus Fig. 1 ersichtlichen Gestalt. Die Länge vom unteren Ende bis zur Marke war so gewählt, dass die Pipette bis dahin sicher in die Kalorimeterflüssigkeit eintauchte. Dies war nötig, um den Effekt, welchen eine Verschiedenheit der Temperaturen beider Flüssigkeiten hervorrufen würde, zu vermeiden.

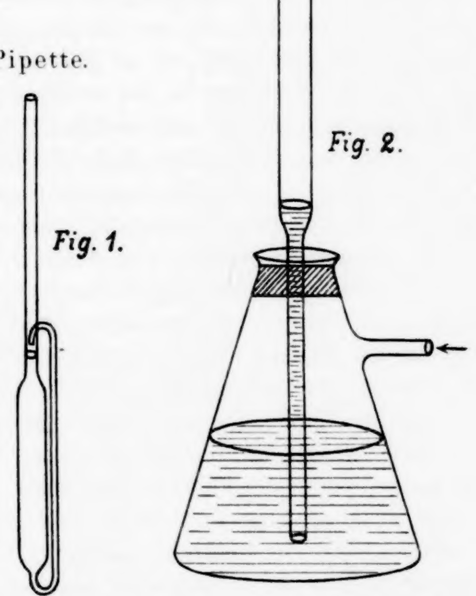


Fig. 1. Fig. 2.

Um zu vermeiden, dass nach dem Entleeren noch Luft nachgeblasen wurde, was, wie der Versuch zeigte, von sehr schädlichem Einfluss war, war eine Vorrichtung getroffen, welche den Augenblick erkennen liess, wo die Pipette ausgeblasen war. Durch das seitliche Ansatzrohr des in der Fig. 2 gezeichneten Erlenmeyerkolbens wurde Luft aus einem Gummiball eingeblasen, welche dann ihrerseits das im Kolben befindliche Wasser in die von oben durch einen Gummistopfen

luftdicht eingeführte Glasröhre hineintrieb. Die aus der Glasröhre verdrängte Luft wurde dann benutzt, um die Pipette zu entleeren. Solange noch Flüssigkeit in der Pipette war, stieg das Wasser langsam in die Höhe, um dann in dem Augenblicke, wo die Pipette entleert war, plötzlich schnell anzusteigen. Es war auf diese Weise möglich, die unnötig hindurchgeblasene Luft auf ein Minimum zu reduzieren.

g. Darstellung eines Versuches.

Ich möchte mich nun zu der Beschreibung eines Versuches wenden, wie er in den meisten Fällen ausgeführt wurde. Nachdem die Kalorimeter durch Einwägen der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Messung fertig gemacht worden waren, und die Rührung in Thätigkeit gesetzt war, wurde zunächst der Ausschlag des Galvanometers durch Erwärmen eines der beiden Kalorimeter auf einen möglichst kleinen Betrag gebracht, so dass die Temperatur der beiden Gefässinhalte praktisch gleich war. Sodann wurde die absolute Temperatur mittels des Quecksilberthermometers gemessen und die Pipette mit der Reaktionsflüssigkeit in das eine, die Glühlampe in das andere Gefäss gebracht. Der durch das Einbringen der Pipette verursachte Effekt war in den meisten Fällen bedeutend grösser als die nachher durch die Reaktion verursachte Wärmetönung. Es musste deshalb immer erst einige Zeit gewartet werden, bis die Beobachtung des Ganges beginnen konnte. War der Gang konstant geworden, was durch alle 30″ erfolgtes Ablesen festgestellt wurde, so wurde die Beobachtung desselben noch 5′ fortgesetzt, dann die Reaktion eingeleitet und gleichzeitig der Glühlampenstrom eingeschaltet. Das Ausfliessen der Pipette wurde so reguliert, dass beide Kalorimeter in gleichen Zeiten möglichst gleiche Wärmemenge empfingen, so dass die Temperatur in beiden Gefässen ziemlich gleichmässig stieg. Handelte es sich um eine Messung ohne Kompensation durch die Glühlampe, so wurde die Pipette sofort ganz ausgeblasen, da die Messungen natürlich um so genauer werden, je schneller die Reaktion verläuft. Auch während der Reaktion wurde die Ablesung des Galvanometers in denselben Intervallen fortgesetzt wie vorher. Sobald der Gang wieder konstant geworden war, wurde er noch wenigstens 5′ lang beobachtet. Dieselbe Messung wurde darauf, nachdem wiederum zunächst die absolute Temperatur gemessen war, indem Glühlampe und Pipette ihren Platz wechselten, noch einmal in der gleichen Weise vorgenommen. Zwischen je zwei Paar Messungen wurde in jedem Kalorimeter eine Aichung mit etwa 1′ Glühlampeneffekt vorgenommen. Mit Hilfe dieser Aichung wurde dann der unter- oder überkompensierte Teil der Wärme-

tönung, nachdem der durch nicht vollkommene Gleichheit der Temperaturänderung hervorgerufene Ausschlag aus dem Mittel des Ganges vor und nach der Messung korrigiert war, auf Glühlampensekunden umgerechnet und auf die am Zeitmesser des Stromschlüssels abgelesene Zeit in Anrechnung gebracht. War die Wärmetönung durch Ausschlag allein gemessen worden, so wurde zu seiner Korrektion nicht das Mittel aus dem Gange vor und nach der Messung benutzt. Es wurde vielmehr durch Interpolation der Zeitpunkt festgestellt, an dem die Hälfte der Temperaturerhöhung eingetreten war und zur Korrektion vor diesem Punkte der Gang vor der Reaktion, nach diesem Punkte der Gang nach der Reaktion benutzt. Ein Vergleich der auf diese Weise berechneten Werte mit Zahlen, die erhalten wurden, wenn die exakte Formel zur Berechnung angewendet wurde, lehrte, dass die nach der ersteren Methode gewonnenen Zahlen nur unwesentlich von den genauen Werten abwichen. Die gleiche Methode wurde auch zur Berechnung der Aichungen mit der Glühlampe benutzt. Wären die Wärmekapazitäten der beiden Kalorimeter gleich gewesen, so hätte die Glühlampenenergie sofort den Wert der Reaktionswärme ergeben. Trotzdem nun die Glasgefässe gleiches Gewicht (430 g) besassen, und zu jeder Messungsreihe genau die gleiche Flüssigkeitsmenge (483·7 g) in beide Kalorimeter eingewogen wurde, war doch durch alle Messungen hindurch die Wärmekapazität des Kalorimeters I um fast genau 1 % grösser als die von II. Das lag daran, dass das Volum von I etwas kleiner war als das von II, so dass dadurch die Glaskapazität von I grösser als die von II wurde. Das Einbringen der gefüllten (9·55 ccm) Pipette, das, wo nicht besonders hervorgehoben, immer zuerst in II und dann in I geschah, vergrösserte hingegen die Wärmekapazität um 2 %, so dass, wie leicht ersichtlich ist, alle elektrisch gemessenen Wärmetönungen um 1 % zu vergrössern waren.

Es ist noch nötig, einige Worte über den Gang der Temperatur in den Kalorimetern zu sagen. Da die gemessenen Wärmetönungen zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ Grad und 0·1° Temperaturerhöhung hervorbrachten, so war es erforderlich, den Gang so klein als irgend möglich zu machen. Ich erreichte dies auf zweifache Weise. Einmal dadurch, dass bei der Methode, mit Thermoelementen zu messen, gar nicht der absolute Temperaturgang in Frage kommt, sondern nur die Differenz der Gänge der beiden Kalorimeter. Diese wurde durch die Wahl der Anordnung, wodurch beide Kalorimeter sich unter möglichst gleichen Bedingungen befanden, sehr klein gemacht. Zweitens dadurch, dass ich soviel als möglich die Messungen bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur

vornahm. Dieser letztere Umstand ist von Wichtigkeit, unter anderem, weil die metallischen Zuleitungen der Glühlampe durch ihre gute Wärmeleitfähigkeit den Gang einseitig beeinflussten. Diese Wirkung war so gross, dass beim Umsetzen der Glühlampe der Gang sich häufig umkehrte. Natürlich war dann auch der Gang bei Messungen, die ohne Gegenwart der Glühlampe vorgenommen wurden, viel kleiner als bei solchen mit Glühlampe. Bei ersteren lag der Gang zwischen 0 und $5 \cdot 10^{-5}$ ⁰ pro Sek. und betrug gewöhnlich ca. $3 \cdot 10^{-5}$ ⁰ pro Sek., bei letzteren war er durchschnittlich fünfmal so gross. Es macht also die aus dem Gange berechnete Korrektion nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Wärmetönung aus, während z. B. bei meinen Messungen mit dem Bolometer die Korrektion oft die zu messende Wärme an Grösse sogar übertraf. Diese Eigenschaft der Methode, dass man nämlich den Gang ohne Schwierigkeit sehr klein machen kann, ist einer ihrer grössten Vorzüge.

3. Berechnung der Versuche.

Arrhenius[1]) hat zuerst gezeigt, dass die Dissociationswärmen von schwachen Elektrolyten sich aus der van't Hoffschen Formel unter Zuhilfenahme des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes berechnen lassen. Nach ihm haben noch einige andere Forscher[2]) eine Anzahl dieser Wärmetönungen auf demselben Wege bestimmt, während nur eine einzige Arbeit[3]) vorliegt, welche direkte Bestimmungen von Dissociationswärmen enthält. Nach einem in seinem Lehrbuche der theoretischen Chemie von Nernst[4]) gemachten Vorschlage habe ich eine Reihe von Dissociationswärmen zu ermitteln versucht. Die Methode besteht in folgendem. Hat man das Salz einer schwachen Säure und starken Basis in verdünnter (0·1-norm.) Lösung, so kann man dasselbe für den hier vorliegenden Zweck als vollkommen dissociiert betrachten. Fügt man dazu eine geringe Menge einer starken Säure, so wird eine bestimmte Menge der schwachen Säure in undissociierte Moleküle verwandelt, und die hierbei auftretende Wärme, vermindert um die entsprechende Verdünnungswärme der starken Säure, giebt ein Mass für die Dissociationswärme der schwachen Säure. An der Hand der Formeln wollen wir dann die verschiedenen Fälle, welche hier auftreten können, weiter unten näher betrachten. Zunächst aber einige Worte über das Vorzeichen, welches den Wärmetönungen zu geben ist. Definiert man als

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 96 (1889); **9**, 939 (1892).
[2]) Euler, Diese Zeitschr. **21**, 257 (1896); Kortright, Wied. Ann. **18**, 365.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 174 (1893). [4]) Theoret. Chemie (2. Aufl.) S. 560.

Dissociationskonstante der schwachen Säure die Grösse:

$$K = \frac{H^{\cdot} . Ac'}{HAc},$$

wobei also HAc als verschwindend, $H^{\cdot}$ und Ac' als entstehend gedacht sind, so folgt unter Anwendung der van't Hoffschen Gleichung:

$$q = -RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT}$$

mit zwingender Notwendigkeit, dass, wenn man sich der üblichen Bezeichnungsweise anschliesst, diejenige Wärmemenge als positiv gerechnet werden muss, welche bei dem Zerfall entwickelt wird. Es sind also alle von mir direkt gemessenen Wärmetönungen als Dissociationswärmen mit dem umgekehrten Vorzeichen zu nehmen. Aus der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{H^{\cdot} . Ac'}{HAc} = K \qquad (1)$$

und aus den willkürlichen Bedingungen, unter denen sich das System befindet, lässt sich bekanntlich eine Gleichung für die undissociierte Menge schwacher Säuren ableiten, welche entsteht, wenn eine gewisse Menge sehr starker Säure hinzugefügt wird. Die obige Gleichung enthält drei Unbekannte; wir müssen also noch zwei Gleichungen angeben, um die Unbekannten $H^{\cdot}$ und Ac' fortzuschaffen. Diese sind:

$$c_1 - HAc = Ac' \qquad (1)$$

und:

$$c_2 - HAc = H^{\cdot}, \qquad (1)$$

wo c_1 die ursprünglich vorhandene Konzentration Na-Salz der schwachen Säure und c_2 die Gesamtkonzentration des Chlors bedeutet, wenn als starke Säure Salzsäure benutzt wird. Aus diesen drei Gleichungen folgt dann:

$$HAc = \frac{c_1 + c_2 + K}{2} \pm \sqrt{\frac{(c_1 + c_2 + K)^2}{4} - c_1 . c_2} \qquad (1)$$

für die Konzentration an undissociierter schwacher Säure. Bei der Wurzel ist das negative Vorzeichen zu nehmen, da das positive eine HAc-Konzentration ergeben würde, welche die ursprüngliche $NaAc$-Konzentration weit übersteigen würde, also keine physikalische Bedeutung besitzt. Die obige Gleichung gilt auch dann noch, wenn die Avidität der schwachen Säure gegenüber der Avidität der Salzsäure zu vernachlässigen ist, wenn also $c_2 - HAc$ sehr kleine Beträge annimmt, wie man aus der Gleichung:

$$\frac{(c_2 - HAc) . (c_1 - HAc)}{HAc} = K, \qquad (1)$$

aus der die obige Formel abgeleitet ist, ohne weiteres ersieht. Für den Fall ganz schwacher Säuren wird eben einfach eine der zugesetzten Salzsäuremenge äquivalente Menge schwacher undissociierter Säure in Freiheit gesetzt. Haben wir ein Gemisch zweier sehr schwacher Säuren, so gilt bekanntlich die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} K_3 = \frac{K_1}{K_2} &= \frac{Ac_1'.HAc_2}{HAc_1.Ac_2'}; \\ \text{ferner ist:}\quad Ac_1' + HAc_1 &= c_1 \\ Ac_2' + HAc_2 &= c_1' \\ HAc_1 + HAc_2 &= c_2, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

wo: c_1 die Konzentration des Ac_1-Salzes
c_2 „ „ „ Ac_2- „

c_2 die pro Liter hinzugefügte Menge starker Säure ist. Sind die Konstanten bekannt, so kann man die Konzentration jeder der beiden undissociierten Säuren bestimmen.

Der Fall zweier schwacher Säuren giebt eine Methode an die Hand, um Konstanten schwacher Säuren zu bestimmen, in ähnlicher Weise, wie dies bereits Thomsen[1]) für starke Säuren ausgeführt hat. Es würde folgendermassen zu verfahren sein. 1. Man misst die Dissociationswärme der schwachen Säure, deren Konstante man bestimmen will, auf die oben angegebene Weise. 2. Hat man nun eine Vermutung über die Stärke derselben, so sucht man sich unter den schon gemessenen Säuren eine heraus, deren Konstante möglichst gleich, deren Dissociationswärme aber möglichst verschieden ist, und bestimmt in einer gemischten Lösung der beiden *Na*-Salze durch Zusatz einer starken Säure die nunmehr auftretende Wärmetönung. Sind dann q_1 und q_2 die entsprechenden molekularen Dissociationswärmen und Q die in der letzteren Messung gefundene Wärmemenge pro Liter, so lässt sich aus der Gleichung $q_1 HAc_1 + q_2 HAc_2 = Q$ in Verbindung mit den Gleichungen (2) die unbekannte Dissociationskonstante ermitteln.

Ein spezielles Beispiel dieser Art ist der Fall der Hydrolyse.

Einen anderen Spezialfall des Gemisches zweier schwacher Säuren bildet jede zweibasische Säure. Die stufenweise Dissociation lässt sich aber, da eine Unbekannte mehr vorhanden ist als Gleichungen, nicht rechnerisch verfolgen. Sind die beiden Konstanten der stufenweisen Dissociation sehr verschieden, so kann man wohl die jeder Stufe zukommende Dissociationswärme einzeln bestimmen.

[1]) Thermochemische Untersuchungen 1882—1886, Bd. I.

4. Die Messungen[1]).

a. $\frac{\partial Q}{\partial b}$ für H_2SO_4.

Zu ca. 500 ccm einer ca. 1·97 mol.-norm. Schwefelsäure wurden mehrere Male ca. 5 ccm Wasser zugesetzt und die Wärmetönungen auf ein Mol Wasser umgerechnet. Ausserdem wurden die entsprechenden Werte nach der von Thomsen dafür gegebenen Formel berechnet. Die gemessenen Werte waren um 50 % kleiner als die berechneten. Hier folgen Anfangs- und Endwerte der gemessenen und berechneten Grössen.

$\frac{\partial Q}{\partial b}$ gemessen	$\frac{\partial Q}{\partial b}$ berechnet
25·6	50·3
⋮	⋮
21·2	41·6

b. Verdünnungswärme der Salzsäure.

Die Verdünnungswärme von Salzsäure verschiedener Konzentration wurden eingehend untersucht, da ihre Kenntnis für die Messung der Dissociationswärmen notwendig war. Ich gebe nur eine kurze Zusammenstellung der abgerundeten Resultate:

ca. 16°.

1 Mol. *HCl* in 0·2212 Liter auf	20 Liter	+ 1047 Kal.
	10 „	+ 1012 „
	7 „	+ 989 „
	5·5 „	+ 958 „
	4·5 „	+ 937 „
1 Mol. *HCl* in 0·3754 Liter auf	20 „	+ 643 „
	10 „	+ 577 „
	7 „	+ 546 „
	5 „	+ 516 „
1 Mol. *HCl* in 1·681 Liter auf	90 „	+ 275 „
	45 „	+ 189 „
	30 „	+ 176 „
1 Mol. *HCl* in 4·243 Liter auf	220 „	+ 197 „
	110 „	+ 105 „
	80 „	+ 84 „

c. Neutralisationswärme des Chlornatriums und Chlorbaryums.

Hauptsächlich um die Genauigkeit der Methode zu erproben, wurden einige Neutralisationswären bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte und zum Vergleich die entsprechenden Thomsenschen Zahlen.

[1]) Das Nähere enthält die Inaug.-Dissert. Göttingen 1900. Hier folgt nur ein kurzer Auszug aus den Messungen.

Thomsen: $^1/_{3\cdot6}$-norm. $NaCl$ bei 11·8°: 14174 $^1/_2 BaCl_2$ bei 19°: 13892
Verfasser $^1/_{25}$- „ „ „ „ 14085 „ „ 11·4°: 14040

d. Elektrolytische Dissociationswärmen.

Von den Messungen der Dissociationswärmen will ich nur ein ausführliches Beispiel geben und im übrigen die endgültigen Resultate in einer Tabelle zusammenstellen. Als solches wählen wir die

Dichloressigsäure.

Reine Dichloressigsäure, von Kahlbaum frisch bezogen, wurde abgewogen und mit einer entsprechenden Menge verdünnter Barytlauge neutralisiert. Es wurden zwei Versuchsreihen gemacht, in denen sich eine kontinuierliche Abnahme der Wärmetönung mit zunehmender Salzsäuremenge zeigte. Die Zahlen der Tabellen geben also noch nicht die Dissociationswärmen selbst, da die Avidität der Dichloressigsäure nicht neben der der Salzsäure zu vernachlässigen ist. Es musste also die unter 5. angegebene Formel (1) zur Berechnung der Dissociationswärme herangezogen werden. Trotzdem nun die Unvollständigkeit der elektrolytischen Dissociation sowohl der betreffenden *Na*-Salze, wie der Salzsäure in dieser Formel nicht berücksichtigt sind, und trotzdem die Konstante der Dichloressigsäure unsicher ist, so haben sich doch gut übereinstimmende Werte für die Dissociationswärme ergeben. Die Konstante interpolierte ich aus den Messungen von Euler[1]) für $v = 80$ bei 0° und 25° auf meine Versuchstemperatur. Es folgen zunächst die direkten Messungen.

Die römischen Zahlen der ersten Kolumne bedeuten, dass die Pipette mit *HCl* bald im I., bald im II. Kalorimeter sich befand. q ist die direkt gemessene Wärmetönung, T die Temperatur, $q - V$ ist obige Wärmetönung vermindert um die Verdünnungswärme der Salzsäure, und $\frac{q-V}{\text{Mol}}$ der entsprechende Wert für ein Mol.

Tabelle 4.

Inhalt des Kalorimeters 0·0264 Mol. (0·0544-norm.) $\frac{CHCl_2CO_2Ba}{2}$.
Inhalt der Pipette 0·00568 Mol. *HCl*.

HCl	q	T	$q - V$	$\frac{q-V}{\text{Mol.}}$	
II.	— 2·696	11·05	— 4·22	— 743	a
I.	— 2·71	11·00	— 4·23	— 745	
II.	— 2·27	10·91	— 3·80	— 668	b
I.	— 2·25	10·85	— 3·78	— 665	
II.	— 2·00	10·75	— 3·42	— 603	c
I.	— 1·88	10·75	— 3·41	— 600	

[1]) Loc. cit.

Tabelle 5.

Inhalt des Kalorimeters 0·0360 Mol. (0·0742-norm.) $CHCl_2CO_2\frac{Ba}{2}$.
Inhalt der Pipette 0·00545 Mol. HCl.

Gleich.	HCl	q	T	$q-V$	$\frac{q-V}{\text{Mol.}}$	
I.	I.	— 3·71	17·26	— 5·08	— 933	a
II.	II.	— 3·69	17·30	— 5·06	— 928	
I.	I.	— 3·31	17·27	— 4·68	— 859	b
II.	II.	— 3·41	17·26	— 4·78	— 878	
I.	I.	— 3·04	17·26	— 4·41	— 811	c
II.	II.	— 3·00	17·28	— 4·37	— 802	
I.	I.	— 2·71	16·99	— 4·08	— 749	d
II.	II.	— 2·60	17·06	— 3·97	— 729	

Unter Anwendung der Formel (1) gestalten sich die Werte $q-V$ etwas anders, während die Werte $\frac{q-V}{\text{Mol}}$ von ganz anderer Grössenordnung und konstant werden, wie die folgenden Tabellen zeigen.

ad Tabelle 4.

Nr.	$q-V$	$\frac{q-V}{\text{Mol.}}$
a	— 4·225	— 1669
$a+b$	— 7·845	— 1653
$a+b+c$	— 11·09	— 1672

ad Tabelle 5.

Nr.	$q-V$	$\frac{q-V}{\text{Mol.}}$
a	— 5·07	— 1713
$a+b$	— 9·69	— 1717
$a+b+c$	— 13·86	— 1695
$a+b+c+d$	— 17·61	— 1728

Die Dissociationswärme ist also gleich:

$$+1665 \text{ Kal. bei } 10{\cdot}9^0$$
$$+1713 \text{ Kal. bei } 17{\cdot}2^0$$

und $\frac{\Delta W}{\Delta T} = 7{\cdot}6$ Kal./Cels. Grad. Die von Arrhenius gegebenen Zahlen + 2893 Kal. für 35° und + 2924 Kal. für 21·5° weichen, wie fast alle anderen, sehr von meinen Werten ab. Bemerkenswert ist nur, dass Arrhenius hier, was sonst niemals vorkommt, einen negativen Temperaturkoëffizienten der Dissociationswärme findet.

Die Resultate der übrigen Messungen von Dissociationswärmen sind die folgenden:

Säure		Kal.	Temperatur	Temperaturkoëffizient
Einbasische fette Säuren:				
Ameisensäure		— 366	13·07°	
Essigsäure		— 304	16—19°	
Propionsäure a.		— 243	15·6 °	
		— 162	18·67°	26·4
b.		— 247	12·7 °	
		— 231	16·4 °	
		— 189	16·65°	
Buttersäure		+ 277	15·47°	27
		+ 387	19·58°	
Isobuttersäure		+ 535	17·56°	30
		+ 402	13·1 °	
Valeriansäure		+ 911	17·58°	23
		+ 805	13·0 °	
Aromatische Säuren:				
Benzoësäure		— 570	12·74°	100
		— 495	13·5 °	
Salicylsäure		— 1317	13·45°	
Blausäure		— 11100	13—17°	
Phenol		— 5940	14·6 °	
		— 6025	11·5 °	
Flusssäure		+ 3006	19·5 °	
Mehrbasische Säuren:				
Bernsteinsäure	1. Stufe	— 565	16·4 °	40
Weinsäure	1. Stufe	— 863	15 °	50
		— 1022	11·2 °	
Borsäure	1. Stufe	— 3860	18·2 °	
		— 4040	16·4 °	
		— 4140	13·6 °	

Zum Schlusse möchte ich noch eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Dissociationswärmen von der Temperatur einiger Säuren geben, bei denen die von anderen Autoren theoretisch berechneten Werte mit den von mir gefundenen übereinstimmen.

Resultate.

1. Sowohl das Thermometer in empfindlichster Ausführung, als auch das Bolometer eignen sich, nach meinen Erfahrungen, nicht zu kalorimetrischen Messungen, wenn die zu messenden Temperaturänderungen sehr klein (um 0·01°) sind.

2. Es ist mit Hilfe von Thermoelementen eine Differentialmethode ausgearbeitet, welche gestattet, Wärmemengen, die eine Temperatursteigerung von einigen Zehntausendstelgraden bis zu jeder gewünschten Grösse bewirken, genügend genau zu messen. Ein besonderer Vorzug ist hierbei ein fast völliges Herausfallen des Ganges.

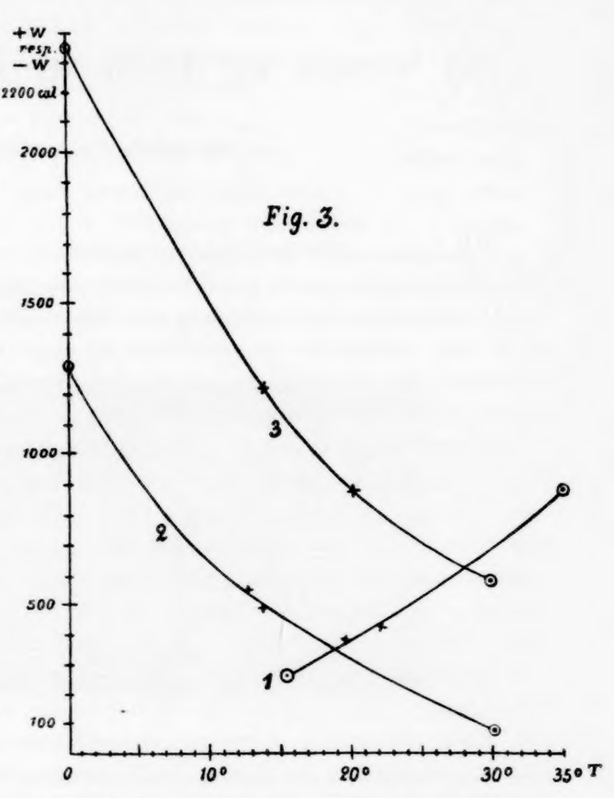
3. Als Normale für kalorimetrische Messungen ist elektrische Energie (Glühlampe) zu empfehlen. Die sich daraus ergebenden Methoden der Messung sind: Kompensation für grössere, Ausschlagsvergleichung für kleinere Energiemengen.

4. Die Grösse $\frac{\partial Q}{\partial b}$ für Schwefelsäure wurde im Konzentrationsbereich von 23—27 Mol. H_2O auf 1 H_2SO_4 gemessen.

5. Die Verdünnungswärmen verschieden konzentrierter Salzsäuren von 4·52-norm. bis 0·1-norm. wurden gemessen.

6. Es wurden einige Bestimmungen der Neutralisationswärmen starker Elektrolyte in verdünnter Lösung ausgeführt.

7. Es sind die Dissociationswärmen einer Reihe von schwachen Säuren gemessen worden.



1. Kurve für Buttersäure: ⊙ Punkte von *Arrhenius*, + Punkte vom *Verfasser*.
2. Kurve für Benzoësäure: ⊙ Punkte von *Euler*, + Punkte vom *Verfasser*.
3. Kurve für Salicylsäure: ⊙ Punkte von *Euler*, + Punkte vom *Verfasser*.

Bei der Kurve 1 haben die Ordinaten positive, bei den Kurven 2 und 3 negative Werte.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Nernst, für die Anregung zu dieser Untersuchung und die vielfache Unterstützung während derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode.

Von

J. Bernstein, Halle a./S.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei Gelegenheit elektrophysiologischer Versuche wurde mit einem sehr empfindlichen und schnell reagierenden Kapillarelektrometer folgender Versuch über die Entstehung der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure an einer Tropfelektrode angestellt. Es wurde, wie bei dem Lippmannschen Grundversuch, aus einem verstellbaren Druckgefäss Quecksilber in eine senkrechte längere Kapillarröhre von etwa 0·3 mm Durchmesser getrieben, welche oben ∩-förmig gebogen in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure tauchte, an dessen Boden sich eine Schicht Quecksilber befand. Von dem Quecksilber der Kapillarröhre und dem des Gefässes ging die Leitung isoliert zum Kapillarelektrometer. Diese Vorrichtung konnte also als Tropfelektrode benutzt werden. Stellte man das Druckgefäss so ein, dass etwa ein oder zwei *Hg*-Tropfen in jeder Sekunde herabfielen, so zeigte der Meniskus des Kapillarelektrometers bei jedem fallenden Tropfen eine deutliche einzelne Schwankung entsprechend der Stromrichtung von der Kapillare durch den Elektrolyten zur ruhenden Quecksilberschicht. Mit Hilfe einer photographischen Aufzeichnung der Elektrometerkurve, welche zu anderen Zwecken in Gebrauch war, liess sich zeigen, dass der kurze Stromstoss in dem Momente entsteht, in welchem der Quecksilbertropfen abreisst.

Bei dieser Einrichtung wurde das optische Bild der Elektrometerkapillare, durch einen damit parallelen Spalt eines Schirmes abgegrenzt, über eine photographische Platte bewegt, so dass die Schwankung des Meniskus durch eine Kurve dargestellt wurde. Hinter dem Spalt war das mit planparallelen Wänden versehene Glasgefäss angebracht, in welchem die *Hg*-Tropfen so herabfielen, dass sie während ihres Falles den Spalt successive von oben nach unten deckten. Auf dem erhaltenen photographischen Bilde sieht man daher über der Elektrometerkurve des entstehenden Stromes auch gleichzeitig die Fallkurve des *Hg*-Tropfens.

In der Fig. 1 bedeutet die obere Linie *ab*, von rechts nach links zu lesen, den Schatten der Tropfelektrode und des daraus hervortretenden *Hg*-Tropfens. Diese Linie neigt sich daher allmählich nach unten, bis im Punkte *c* der Tropfen abfällt und die Fallkurve *cd* zeichnet. Die unterste Linie *pq* ist das Schattenbild der unteren *Hg*-Schicht im Glasgefäss, auf welcher nach dem Auffallen des Tropfens einige Wellen entstehen. Die Linie *el* ist die Elektrometerkurve, das optische Bild des Meniskus. Man sieht, dass dieselbe nach einem nahezu horizontalen Verlauf in dem Momente, in welchem der Tropfen beim Punkte *c* abreisst, steil in die Höhe steigt. Sie hat ihr Maximum schon überschritten, bevor der Tropfen einen kleinen Teil des Weges zurückgelegt hat. Der Abfall der Kurve geschieht langsamer als der Aufstieg. Es folgen dann noch einige kleinere Schwankungen des Meniskus, welche offenbar mit den Wellen der unteren *Hg*-Schicht isochron sind und

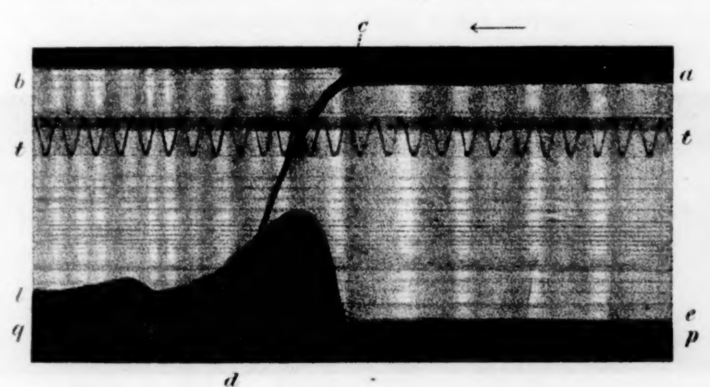


Fig. 1.

davon herrühren. In Fig. 1 war der Meniskus des Kapillarelektrometers Anode des entstehenden Stromes. In der Fig. 2 war der Meniskus Kathode. Die Kurve ist daher im Bilde nach unten gerichtet; im übrigen ist der Verlauf derselben ein ähnlicher. In beiden Figuren sind noch in *tt* die Zeiten durch eine vor dem Spalt schwingende Feder verzeichnet. Jede Schwingung ist etwa $^1/_{58}''$. Der Anstieg der Kurve dauert daher etwa 0·034″.

In Übereinstimmung mit der Theorie der Tropfelektrode nach den Versuchen von Ostwald[1]) und Paaschen[2]) ist der Vorgang in diesem Falle folgendermassen zu deuten. Der aus der Kapillare austretende Tropfen bildet sich so langsam, dass die Potentialdifferenz zwischen

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 589 (1887). [2]) Wied. Ann. **51**, 49 (1890).

seiner Oberfläche und dem Elektrolyten Zeit hat, sich auszubilden, und eine nahezu konstant bleibende Grösse annimmt. In dem Moment aber, in welchem der *Hg*-Tropfen abreisst, kommt plötzlich eine frische, unveränderte Oberfläche an der Kapillarspitze mit den Elektrolyten in Berührung, deren Potentialdifferenz gegen den Elektrolyten Null ist. Die Potentialdifferenz zwischen der unteren *Hg*-Schicht und dem Elektrolyten erzeugt daher eine schnelle Stromschwankung, welche nur so lange dauert, bis die Potentialdifferenz zwischen der Tropfelektrode und dem Elektrolyten wieder ihren früheren konstanten Wert angenommen hat.

Dieser konstant bleibende Wert an der Tropfelektrode ist merklich kleiner als die Potentialdifferenz an der ruhenden *Hg*-Schicht, und dieser Unterschied wird durch die Bildung des Tropfens erzeugt. Daher sieht man bei der Einstellung der Tropfelektrode ein Vorrücken des Meniskus im Sinne der Stromschwankung. Dieser Ausschlag, der konstant bleibt, kommt in den Kurven daher nicht zum Vorschein.

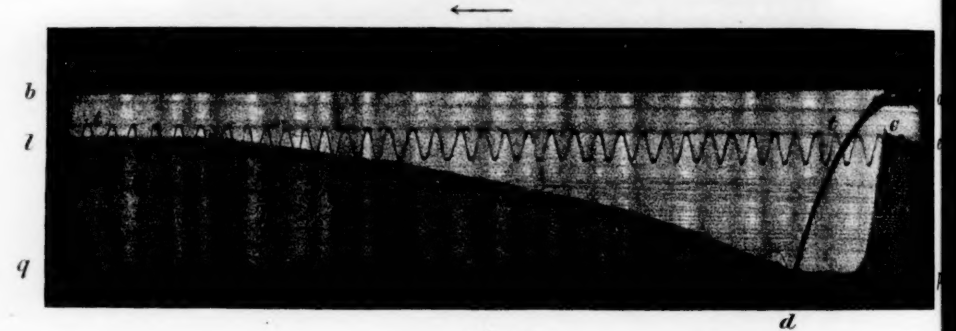


Fig 2.

Da der Meniskus des Elektrometers den Stromschwankungen nicht momentan folgt, so kann man weder aus der Höhe der Kurve die Grösse der Potentialdifferenz, noch aus ihrer Dauer die Zeit ihrer Entstehung unmittelbar ablesen. In Wirklichkeit steigt die Stromkurve fast momentan zu ihrer maximalen Höhe auf, um von da in einer etwa logarithmischen Kurve sehr schnell abzufallen. Die Zeit der Entstehung der Potentialdifferenz an der Tropfelektrode ist also jedenfalls viel kürzer als die Dauer der Elektrometerkurve, deren Ablauf durch die Reibung in der Kapillare erheblich verzögert wird. Nach einer Formel von Burch[1]) lässt sich die Stromkurve aus der Elektrometerkurve annähernd

[1]) The Capillary-Electrometer. London 1896.

berechnen, wenn man die ansteigende Elektrometerkurve eines gegebenen konstanten Stromes bei der Schliessung desselben kennt. Doch erwies sich diese Methode als zu ungenau, um die anfängliche Höhe der Stromkurve zu berechnen. Nach Ablauf einer kurzen Zeit aber nähert sich die Elektrometerkurve so weit der wirklichen Stromkurve, um eine angenäherte Berechnung der letzteren zuzulassen.

In dem angeführten Versuche wurde der Strom der Tropfelektrode durch einen Widerstand von 5000 Siemens und einen zweiten Widerstand von 10000 Siemens geleitet. Von den Enden der letzteren wurde ein Zweigstrom zum Kapillarelektrometer geführt. Der Widerstand der Tropfelektrode und der Leitungsdrähte zu den Widerständen konnte also gegen 5000 Siemens vernachlässigt werden. Es wirkte demnach die Tropfelektrode auf das Elektrometer mit $^2/_3$ ihrer Kraft. Aus der Kurve eines Stromes von $^1/_{101}$ Daniell im Elektrometer liess sich nun berechnen, dass der Strom der Tropfelektrode 0·015″ nach seiner Entstehung etwa eine Kraft von 0·13 Daniell besass. Nach den erwähnten Versuchen von Ostwald und von Paaschen ist die maximale Potentialdifferenz zwischen *Hg* und verdünnter Schwefelsäure etwa 0·8 Daniell. Daraus würde hervorgehen, dass in einer Zeit von 0·015″ nach der Berührung die Potentialdifferenz zwischen *Hg* und der verdünnten Schwefelsäure auf 0·8 — 0·13 = 0·67 Daniell, also auf etwa 0·84 ihres Endwertes angestiegen ist.

Bemerkenswert ist noch an den erhaltenen Elektrometerkurven die kleine kurze, entgegengesetzte Erhebung oder Senkung derselben im Beginn der Kurven, die in vielen Fällen noch deutlicher zu sehen war, als in den Figg. 1 und 2. Diese Bewegung des Meniskus zeigt einen sehr schnell verschwindenden entgegengesetzten Strom an. Ich erkläre mir diese Erscheinung daraus, dass der Tropfen vor dem Abfallen an einem Quecksilberfaden hängt, und dass dieser nach dem Reissen sich vermöge seiner Oberflächenspannung in die Kapillare zurückzieht, wodurch ein Strom in einer der der Tropfelektrode entgegengesetzten Richtung entstehen muss. Dieser Strom verzögert wohl auch den Anstieg der Elektrometerkurve beim Tropfenabfall.

Von Paaschen (l. c. S. 69) ist gefolgert worden, dass sich feste Metalle im wesentlichen gegen Elektrolyte ebenso verhalten werden, wie das *Hg*. Er hat dies auch an Metallrädchen nachgewiesen, welche in die Flüssigkeit tauchten und beim Rotieren eine Potentialdifferenz gegen eine zweite eingetauchte ruhende Elektrode desselben Metalls annahmen. Auf dieselbe Ursache ist jedenfalls auch die Entstehung von Strömen zurückzuführen, welche beim ungleichzeitigen Eintauchen zweier Metall-

platten in eine Flüssigkeit entstehen und von vielen älteren Beobachtern schon gesehen wurden [1]). Dem oben beschriebenen Versuch an der Tropfelektrode würde es ungefähr entsprechen, wenn man einen von zwei in eine Flüssigkeit getauchten gleichartigen Metallstäben an einer Stelle abbrechen würde. Es würde zwischen der Bruchfläche und der übrigen Oberfläche des Stabes ein kurzdauernder Strom entstehen, welcher an einem mit beiden Stäben verbundenen Galvanometer wahrgenommen werden könnte [2]).

---

[1]) Siehe die Litteratur bei E. du Bois-Reymond, Untersuchungen über tierische Elektrizität **1**, 210.

[2]) Es erklärt sich hieraus auch eine von Boruttau (Pflüg. Arch. f. Physiol. **58**, 39 (1894) gemachte Beobachtung. Er fand an einem in einem mit Flüssigkeit gefüllten Rohr ausgespannten Metalldraht (Platin, Aluminium) die Entstehung eines kurz dauernden Stromes beim Abbrechen des Drahtes, wenn in einiger Entfernung von der Bruchstelle die Flüssigkeit des Rohres mit einem Galvanometer verbunden war.

Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge[1]).

Von

Gilbert N. Lewis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die vielseitige Anwendung der Thermodynamik auf die physikalische Chemie in den letzten Jahren hat zu einem Irrgarten mathematischer Ausdrücke geführt, der den Anfänger und sogar den Eingeweihten verwirrt. Der grösste Teil dieser physikochemischen Formeln basiert nicht auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik allein, sondern auch auf dem einen oder anderen empirischen Gesetze oder der Annäherung an ein solches und wird, da eine solche Regel niemals streng gültig ist, nur so lange nützlich sein, als das betrachtete System nicht zu sehr von gewissen idealen Bedingungen abweicht. Die Schwierigkeit, Gleichungen mathematisch zu behandeln, die nicht vollständig genau sind, ist wahrscheinlich der Hauptgrund für das völlig getrennte Vorhandensein einer grossen Anzahl von Formeln, die, trotzdem sie nicht identisch sind, eine beunruhigend ähnliche Form haben. Es erschien wahrscheinlich, im Falle die gegenwärtigen Formeln in irgend einer Art durch eine ganz genaue ersetzt werden könnten, ohne dass dabei ihre konkrete Bedeutung oder ihre unmittelbare Anwendbarkeit verloren ginge, dass dann diese genauen Gleichungen derart in ein System gebracht werden könnten, dass mit einem grossen Gewinn an Vereinfachung dort, wo jetzt eine Anzahl von unverbundenen Gleichungen im Gebrauche ist, eine einzige die gleichen Dienste thun würde. Unter diesem Gesichtspunkte ist die vorliegende Untersuchung begonnen worden und das mit dem unerwarteten Erfolge, dass ein Gesetz gefunden wurde, das einfach, genau, so allgemein, dass es in sich viele Gesetze zusammenfasste, und doch konkret genug ist, dass es ohne weiteres auf Einzelfälle angewandt werden kann. Die folgende Entwickelung wird sich auf vier Naturgesetze stützen und sonst auf keine andere Hypothese oder Annahme. Diese Gesetze sind folgende:

[1]) Die Abhandlung erscheint gleichzeitig in den Proc. of the Americ. Acad. Nach dem Manuskript des Verf. übersetzt von E. Brauer.

1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik.

2. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

3. Jedes Gas nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzgesetz, nach welchem:

$$Pv = RT \tag{1}$$

ist, wenn P der Druck, v das molekulare Volum, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

4. Jede Lösung nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzgesetz, nach welchem:

$$\Pi v = RT \tag{2}$$

ist, wenn Π den osmotischen Druck darstellt.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Gesetze erörtert werden, welchen solche Systeme unterliegen, die aus einem einzigen, chemisch einfachen Stoffe bestehen; in einer folgenden zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand sollen die Gesetze studiert werden, welche für Gemische gelten.

I. Vereinfachung der Clausiusschen Formel.

Clausius zeigte, dass, wenn Q die Wärmeänderung in einem umkehrbaren Prozesse bedeutet, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT}, \tag{3}$$

die für jeden umkehrbaren Kreisprozess gültig ist. Überdies zeigte er, dass dQ die Arbeit eines Kreisprozesses darstellt, da bei einem solchen keine Änderung der inneren Energie statthat, und dass, wenn der Prozess von der Art ist, dass das System eine bestimmte Volumänderung bei konstantem Drucke erfährt, und dass sonst keine Arbeit geleistet wird:

$$dQ = dP\,(V_1 - V_2)$$

ist, wo P den Druck und V_1 und V_2 das ursprüngliche und das schliessliche Volum darstellen. In dem speziellen Falle, wo das System aus einer Flüssigkeit und seinem Dampfe besteht, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{Q}{T} = \frac{(v_1 - v_2)\,dp}{dT},$$

worin p den Dampfdruck, Q die gesamte Verdampfungswärme einer Grammmolekel und v_1 und v_2 die Molekularvolume von Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Durch Umformung der Gleichung erhält man einen Ausdruck für die Änderung des Dampfdrucks mit Änderung der Temperatur:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{(v_1 - v_2)\,T}. \tag{4}$$

Diese Gleichung von Clausius ist sowohl allgemein wie auch

genau. In der Praxis wird sie jedoch durch eine einfachere ersetzt, die aus ihr mit Hilfe zweier Annahmen abgeleitet wird; erstens, dass v_2 gegenüber v_1 vernachlässigt werden könne, und dass daher angenähert:

$$v_1 - v_2 = v_1$$

sei; zweitens, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorcht:

$$v_1 = \frac{RT}{p}.$$

Durch Einsetzen dieser beiden Gleichungen in (4) erhält man die bekannte Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \tag{5}$$

Keine von beiden Annahmen ist in irgend einem Falle streng wahr; sie unterscheiden sich aber dadurch, dass die zweite eine wirkliche Grenze darstellt, da der Dampf sich in seinem Verhalten dem vollkommenen Gase nähert, während die erste mathematisch absurd ist, da das Volum einer Flüssigkeit sich niemals dem Werte Null, auch nicht als einer Grenze, nähern kann. Für eine exakte Behandlung müssen wir daher zur Gleichung (4) zurückkehren, trotz ihrer komplizierteren Form. In der That ist bei dieser Gleichung ein Mangel an Einfachheit vorhanden, der in gewissen analogen Ausdrücken nicht auftritt, welche in dieser Abhandlung entwickelt werden. Dass dieser Mangel an Einfachheit aber nicht in jeder genauen Gleichung für den Temperatureinfluss auf den Dampfdruck vorhanden ist, sondern auf den verwickelten Bedingungen beruht, für welche Gleichung (4) bewiesen wird, wird aus den folgenden Betrachtungen hervorgehen.

Es ist wohl bekannt, dass bei konstanter Temperatur der Dampfdruck eines Stoffes sich ändert, wenn man den Gesamtdruck auf seine Oberfläche ändert, entsprechend der zuerst von Poynting[1]) aufgestellten Gleichung:

$$\frac{dp}{dP} = \frac{v_2}{v_1}, \tag{6}$$

worin p den Dampfdruck, P den Gesamtdruck und v_2 und v_1 die Molekularvolume von Flüssigkeit und Dampf bedeuten. Wird daher die Temperatur einer Flüssigkeit erhöht, so führt die entstehende Dampfdruckvermehrung eine Erhöhung des gesamten Druckes auf die Oberfläche herbei, und diese wieder ist die Ursache für eine weitere Änderung des Dampfdruckes. Die beobachtete Dampfdruckänderung ist die Summe von zwei Änderungen, deren eine nur auf der Temperaturänderung, der andere nur auf der Änderung des Gesamtdruckes auf

[1]) Phil. Mag. (5) **12**, 32 (1881).

die Oberfläche beruht. Wir wollen nun die Dampfdruckänderung bei Änderung der Temperatur bestimmen, wenn der Gesamtdruck auf die Oberfläche auf künstliche Weise konstant gehalten wird. Fig. 1 stellt solch eine Anordnung dar. Der Raum ED enthält Flüssigkeit, die durch den Stempel F auf konstantem Druck gehalten wird. Der Raum BD enthält ein indifferentes, unlösliches Gas. BC ist eine für dieses Gas undurchdringliche, für den Dampf der angewandten Flüssigkeit aber durchlässige Membran. Der Raum AB enthält nur diesen Dampf. Eine Änderung der Temperatur wird den Dampfdruck in AB ändern, ohne aber den Gesamtdruck auf die Flüssigkeit zu beeinflussen, der immer dem äusseren Druck auf F gleich sein wird. Wir können die Anordnung dadurch vereinfachen, dass wir die Schicht indifferenten Gases so dünn nehmen, dass wir es mit der Membran BC zusammen als eine einfache, für den Dampf und nicht für die Flüssigkeit durchlässige Membran ansehen können. Diese wird in Fig. 2 durch die gestrichelte Linie B dargestellt.

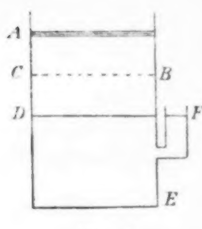


Fig. 1

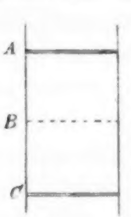


Fig. 2.

Die Räume BC und AB sind mit Flüssigkeit und Dampf erfüllt, und die Stempel A und C können auf und nieder bewegt werden, so dass man den Stoff auf die flüssige und gasförmige Phase nach Belieben verteilen kann. Das Ganze werde dem Einflusse der Schwere entzogen. Wir wollen ein Mol des Stoffes nehmen, alles im flüssigen Zustande, und den folgenden Kreisprozess ausführen, wobei der Druck P auf den Stempel C konstant bleiben soll, während der Druck auf A immer gleich dem Dampfdrucke sein soll. Zu Anfang sei der Stempel A bei B; der Raum BC habe das Volum v_2. I. Die Temperatur steigt von T auf $T+dT$, wobei der Druck auf A von p, dem ursprünglichen Dampfdrucke, auf $p+dp$ gesteigert wird, so dass nichts von der Flüssigkeit verdampft. Der Stempel C geht wegen der Ausdehnung dv_2 der Flüssigkeit nach unten. II. Alle Flüssigkeit wird bei der Temperatur $T+dT$ verdampft, wobei sich C nach B und A aufwärts bewegt, bis das Volum v_1 vorhanden ist. III. Die Temperatur geht wieder auf T zurück, der Druck bei A auf p. A bewegt sich wegen der Kontraktion dv_1 abwärts. IV. Der ganze Dampf wird kondensiert und der anfängliche Zustand wieder hergestellt. Die vom System geleisteten Arbeitsbeträge bei den verschiedenen Schritten sind:

$$W_1 = P dv_2,$$
$$W_2 = -P(v_2 + dv_2) + (p + dp)(v_1 + dv_1),$$

$$W_3 = -p\,dv_1,$$
$$W_4 = Pv_2 - pv_1.$$

Der Gesamtbetrag der gewonnenen Arbeit, die Summe dieser vier Ausdrücke, ist gleich dem Gesamtbetrage der in Arbeit umgewandelten Wärme, d. i.:

$$W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = dQ = \frac{Q}{T}\,dT$$

nach Gleichung (3). Setzen wir die obigen Ausdrücke ein, so erhalten wir:

$$v_1\,dp = \frac{Q}{T}\,dT,$$

oder so geschrieben, dass die Konstanz von P zum Ausdruck kommt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{v_1 T}. \qquad (7)$$

Dieses wichtige Ergebnis kann unmittelbar aus den Gleichungen (4) und (6) abgeleitet werden, und zwar für feste Stoffe sowohl wie für Flüssigkeiten. Da der Dampfdruck eine Funktion der Temperatur T und des Druckes P auf die Oberfläche ist, so können wir schreiben:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T dP.$$

Ist nur ein reiner Stoff und sein Dampf vorhanden, so ist im allgemeinen eine Änderung des Druckes auf die Oberfläche eines Stoffes bloss die Änderung des Dampfdruckes, d. h.

$$dP = dp.$$

Ferner ergiebt sich aus Gleichung (6):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{v_2}{v_1};$$

Daher ist:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \frac{v_2}{v_1}\,dp$$

oder:

$$dp\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT$$

oder:

$$\frac{dp}{dT}\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P.$$

Setzen wir noch für $\frac{dp}{dT}$ den Wert aus Gleichung (4), so erhalten wir:

$$\frac{Q}{T(v_1 - v_2)}\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P$$

oder:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{v_1 T}$$

d. i. Gleichung (7).

Wir haben in dieser Gleichung eine bemerkenswerte Vereinfachung der Clausiusschen Formel, ohne Verlust an Genauigkeit. Wir könnten jetzt durch die einzige Annahme, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorche, Gleichung (7) in die der Gleichung (5) analoge Form bringen:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{RT^2}.$$

Anstatt aber diese Gleichung zu benutzen, wollen wir hier eine Grösse einführen, mit deren Hilfe es möglich ist, für angenäherte Gleichungen von der Form (7) andere ganz genaue Gleichungen von derselben Form zu setzen. Die Nützlichkeit dieser Grösse habe ich schon in einer neulichen Abhandlung dargelegt[1]. Es mag gut sein, die dort gegebene Definition zu wiederholen und zu erweitern.

II. Die Fugazität.

Wenn irgend eine Phase, die eine bestimmte Molekelart enthält, in Berührung mit einer anderen Phase gebracht wird, die diese Art nicht enthält, so wird eine gewisse Menge von der ersten Phase in die zweite übergehen. Man kann daher jede Molekelart als mit einem Bestreben behaftet denken, aus der Phase, in der sie sich befindet, auszutreten. Um dieses Bestreben quantitativ für irgend einen besonderen Zustand auszudrücken, könnte man eine unbeschränkte Anzahl Grössen benutzen, so z. B. das thermodynamische Potential der Molekelart, ihren Dampfdruck, ihre Löslichkeit in Wasser u. s. w. Die Grösse, die wir wählen werden, scheint auf den ersten Blick schwerer verständlich als eine von den angeführten, in Wirklichkeit ist sie einfacher, allgemeiner und leichter zu handhaben. Sie soll Fugazität[2] genannt, durch das Zeichen ψ dargestellt werden und durch folgende Bedingungen gekennzeichnet sein.

1. Die Fugazität einer Molekelart ist dieselbe in zwei Phasen, wenn diese beiden Phasen mit Bezug auf jene Molekelart im Gleichgewicht sind.

2. Die Fugazität eines Gases nähert sich dem Drucke des Gases als einem Grenzwerte, wenn das Gas unendlich verdünnt wird. Mit anderen Worten: Die Fugazität eines vollkommenen Gases ist seinem Drucke gleich.

---

[1] Proc. Americ. Acad. **36**, 145 (1900); diese Zeitschr. **35**, 343 (1900).

[2] In der früheren Abhandlung ist diese Grösse Übertrittsbestreben genannt und durch dasselbe Zeichen dargestellt worden. Aus Gründen der Kürze habe ich vorgezogen, das Wort Fugazität dafür zu setzen, ohne dass dabei die geringste Änderung in der Bedeutung der Funktion eingetreten wäre.

Dass diese zwei Bedingungen zur Definition einer Eigenschaft jedes Stoffes, die nicht eine mathematische, gedachte Grösse, sondern eine wirkliche, physikalische, der experimentellen Bestimmung in jedem Falle zugängliche Grösse ist, muss erst noch gezeigt werden. Es geht aus den obigen Bedingungen hervor, dass überall, wo unsere bekannten Messmethoden nicht im stande sind, eine Abweichung des Dampfes eines Stoffes von den Gasgesetzen darzuthun, der Dampfdruck die beste Annäherung an die Fugazität darstellt. In allen Fällen ist der Dampfdruck eine Annäherung an die Fugazität, und zwar ist diese Annäherung um so besser, je mehr sich der Dampf in seinem Verhalten einem vollkommenen Gase nähert. Weicht das Verhalten des Dampfes merklich von dem eines vollkommenen Gases ab, so kann der genaue Wert der Fugazität folgenderweise gefunden werden.

Aus den vier in der Einleitung angeführten Gesetzen kann man leicht folgendes ableiten, was einen strengen Ausdruck des Henryschen Gesetzes bedeutet, nämlich: Der Verteilungskoëffizient zwischen einem Gase und seiner Lösung nähert sich bei konstanter Temperatur mit wachsender Verdünnung einem konstanten Werte. Dieser möge mit ϱ bezeichnet werden. Bei unbegrenzter Verdünnung ist also:

$$\frac{p}{\Pi} = \varrho,$$

wo p der Gasdruck und Π der osmotische Druck der Lösung ist. Nun ist p bei unbegrenzter Verdünnung gleich der Fugazität des Stoffes in der Gasphase und also auch in der Lösung, da die beiden Phasen im Gleichgewicht sind. Daher ist:

$$\psi = \varrho \Pi, \tag{8}$$

d. h. die Fugazität des gelösten Stoffes in einer idealen Lösung ist gleich seinem osmotischen Drucke multipliziert mit ϱ. Will man jetzt die Fugazität einer Molekelart X in irgend einer gegebenen Phase finden, so kann diese Phase mit einem beliebigen Lösungsmittel in Berührung gebracht und der osmotische Druck Π_1 der gesättigten Lösung bestimmt werden. Durch Verdünnen dieser Lösung in Berührung mit dem Dampfe von X kann der Grenzwert der Verteilungszahl und damit das Produkt $\varrho_1 \Pi_1$ gefunden werden. So wird sich für ein anderes Lösungsmittel das Produkt $\varrho_2 \Pi_2$, für ein drittes $\varrho_3 \Pi_3$ ergeben u. s. w. Alle diese werden gleich sein, vorausgesetzt, dass die gesättigten Lösungen sich wie ideale Lösungen verhalten. Praktisch werden die Produkte für alle solche Lösungsmittel, in denen X nur wenig löslich ist, einander gleich und gleich der Fugazität von X sein. Theoretisch ist der genaue Wert der Fugazität die Grenze, der sich das Produkt $\varrho \Pi$ nähert, wenn nachein-

ander Lösungsmittel gewählt werden, in denen X immer weniger löslich ist.

Wir sehen also, dass die Fugazität eine wirkliche physikalische Grösse ist, die in allen Fällen experimentell bestimmt werden kann. Eine vollständige Würdigung der Bedeutung dieser Grösse ist für das Verständnis der folgenden Seiten wesentlich. Um jedoch nicht die Aufmerksamkeit von unserem Hauptgegenstande abzuziehen, soll die weitere Auseinandersetzung über die Fugazität auf den letzten Teil dieser Abhandlung verschoben werden, in welchem eine andere unabhängige Methode zur Bestimmung ψ dargelegt wird, wobei lauter solche Grössen benutzt werden, die schon in vielen Fällen bestimmt worden sind. Der grosse Nutzen dieser neuen Grösse liegt, wie gezeigt werden wird, in der Thatsache, dass die angenäherten Gleichungen, welche den Dampfdruck enthalten, und die streng genommen nur unter der Annahme entwickelt worden sind, dass der Dampfdruck den Gasgesetzen gehorche, durch exakte Gleichungen von derselben Form oder von gleicher Einfachheit ersetzt werden können, indem sie die Fugazität anstatt des Dampfdruckes enthalten.

Wir wollen nun zu der Aufstellung der Gesetze übergehen, nach welchen die Fugazität sich ändert mit Änderung der Variablen, von denen der Zustand eines Stoffes abhängt, wobei in der vorliegenden Abhandlung nur diejenigen Systeme in Betracht gezogen werden sollen, die von einem einzigen, chemischen einfachen Stoffe gebildet werden.

III. Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Fugazität

Wir wollen zwei Phasen eines Stoffes betrachten, die dieselbe Temperatur und denselben Druck haben, die aber nicht notwendig im Gleichgewicht mit einander zu sein brauchen. Es werde ein Lösungsmittel gewählt, in welchem beide Phasen ohne molekulare Veränderung löslich sind, und zwar in so geringem Betrage, dass die gesättigte Lösung als unbegrenzt verdünnt angesehen werden kann. In solcheinem Falle unterliegt die Löslichkeit jeder Phase folgender Gleichung, die unmittelbar aus den Gleichungen (2) und (3) erhalten werden kann:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2},$$

worin Π den osmotischen Druck der gesättigten Lösung und Q die umkehrbare Lösungswärme (d. i. die osmotische Arbeit eingeschlossen) darstellen. Für die beiden Phasen ist also:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi_1}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_1}{RT^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \ln \Pi_2}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_2}{RT^2},$$

oder durch Vereinigung:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_1 - Q_2}{RT^2}. \tag{9}$$

$Q_1 - Q_2$ kann passender Weise auf folgendem Wege ersetzt werden. Es werde ein Mol der ersten Phase in dem Lösungsmittel aufgelöst, die Lösung werde auf den osmotischen Druck Π_2 verdünnt oder konzentriert, und dann werde das Mol in die zweite Phase übergeführt. Werden diese drei Schritte umkehrbar ausgeführt, so wird die dabei absorbierte Wärme sein: Q_1, $RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}$, $-Q_2$. Diese gesamte Wärmeänderung ist eine Funktion einzig der Zustände der beiden Phasen und nicht auch des Weges, auf welchem die Überführung erfolgt. Sie sei mit $Q_{1,2}$ bezeichnet, und es ist also:

$$Q_{1,2} = Q_1 + RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2} - Q_2,$$

oder:

$$Q_1 - Q_2 = Q_{1,2} - RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}.$$

Wir können daher Gleichung (9) folgendermassen schreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1,2}}{RT^2} - \frac{\ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{T}.$$

Da wir uns aber mit unbegrenzt verdünnten Lösungen in demselben Lösungsmittel beschäftigen, und also:

$$\psi_1 = \varrho \Pi_1 \quad \text{und} \quad \psi_2 = \varrho \Pi_2,$$

oder:

$$\frac{\psi_1}{\psi_2} = \frac{\Pi_1}{\Pi_2}$$

ist, so können wir die obige Gleichung auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1,2}}{RT^2} - \frac{\ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{T}. \tag{10}$$

Dies ist die gewünschte Gleichung, welche Temperatur und Fugazität verknüpft. Ihre Form kann durch eine kleine Abänderung noch vereinfacht worden. Betrachten wir den Ausdruck $T . \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}$, so bemerken wir, dass:

$$\frac{\partial\, T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} = T \frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} + \ln \frac{\psi_1}{\psi_2},$$

oder:

$$\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial\, T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} - \frac{\ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{T}$$

ist. Vereinigt man dies mit Gleichung (10), so erhält man:

$$\left(\frac{\partial\, T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_P = \frac{Q_{1.2}}{RT}. \tag{11}$$

Vorläufig wollen wir bei dieser Form der Gleichung, welche Temperatur und Fugazität bei konstantem Druck mit einander verknüpft, bleiben und nun den Einfluss des Druckes auf die Fugazität bei konstanter Temperatur bestimmen. Ich habe diese Frage schon in meiner früheren Abhandlung[1]) diskutiert, aber es scheint besser zu sein, alle Schlüsse dieser Abhandlung auf die vier in der Einleitung angeführten Gesetze zu stützen, anstatt die damals abgeleitete allgemeine Gleichung zu benutzen.

Wir wollen irgend einen einfachen Stoff und ein Lösungsmittel betrachten in einer Anordnung[2]), dass der Druck auf den fraglichen Stoff geändert werden kann ohne Änderung des Druckes auf das Lösungsmittel und ohne Behinderung des Stoffes an seinem freien Übertritt in das Lösungsmittel oder aus demselben. Der osmotische Druck der gesättigten Lösung hängt von dem Drucke auf den Stoff ab. Wird der letztere durch P dargestellt und der erstere durch Π, dann wird bei einem Drucke $P + dP$ der osmotische Druck sein: $\Pi + d\Pi$. Ferner wollen wir das Molekularvolum des Stoffes durch v beim Drucke P und durch $v - dv$ beim Drucke $P + dP$ bezeichnen; das Molekularvolum in der Lösung sei v' bei dem osmotischen Drucke Π und $v' - dv'$ bei dem osmotischen Drucke $\Pi + d\Pi$. Wird (1) ein Mol des Stoffes beim Drucke P gegen den osmotischen Druck Π gelöst, und wird (2) die Lösung auf $\Pi + d\Pi$ konzentriert, wird dann (3) das Mol wieder aus der Lösung gegen den Druck $P + dP$ entfernt, und lässt man (4) es sich von $P + dP$ auf P ausdehnen, so ist damit ein isothermer Kreisprozess beschrieben, und falls jeder Schritt reversibel ausgeführt wird, so ist die Gesamtarbeit des Kreisprozesses gleich Null. Bezeich-

[1]) Loc. cit.

[2]) Mehrere solche Anordnungen sind in der eben erwähnten Abhandlung beschrieben.

nen W_1, W_2 u. s. w. die Arbeiten, die bei den verschiedenen Schritten geleistet werden, ist also:

$$W_1 = \Pi v' - Pv$$
$$W_2 = -\Pi dv'$$
$$W_3 = (P + dP)(v - dv) - (\Pi + d\Pi)(v' - dv')$$
$$W_4 = Pdv,$$

und setzen wir die Summe gleich Null, so erhalten wir:

$$vdP - v'd\Pi = 0,$$

oder mit dem Ausdruck der Konstanz von T:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{v'}. \tag{12}$$

Das ist eine exakte Formel, die den osmotischen Druck einer gesättigten Lösung und den Druck auf den reinen gelösten Stoff mit einander verbindet. Sie ist der Gleichnng (6) völlig analog. Da wir ein Lösungsmittel wählen können, in welchem das Gelöste beliebig wenig löslich ist, so werden wir ein Mittel nehmen, mit welchem die Lösung als unbegrenzt verdünnt angesehen werden darf. Dann ergiebt sich aus Gleichung (2):

$$\Pi = \frac{RT}{v'},$$

und dies mit Gleichung (12) vereinigt ergiebt:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT}. \tag{13}$$

Aus Gleichung (8) folgt:

$$\psi = \varrho \Pi,$$

und daraus:

$$\ln \psi = \ln \Pi + \ln \varrho$$

und, da ϱ bei konstanter Temperatur konstant ist, ergiebt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial P}\right)_T.$$

Dadurch wird aus Gleichung (13):

$$\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT}. \tag{14}$$

Durch Subtraktion zweier entsprechender Gleichungen enthalten wir eine Gleichung für zwei Phasen:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial P}\right)_T = \frac{v_1 - v_2}{RT}. \tag{15}$$

IV. Das allgemeine Gesetz der Fugazität.

Die Gleichungen (11) und (15) weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf, die durch einige einfache Umformungen noch auffälliger gemacht werden kann. In Gleichung (11) ist $Q_{1,2}$ die Wärme, welche absorbiert wird, wenn der Stoff irgendwie umkehrbar aus dem ersten Zustand in den zweiten übergeführt wird, gleich dem Unterschied an Entropie zwischen dem zweiten und dem ersten Zustand, multipliziert mit der absoluten Temperatur. Es ist also:

$$\frac{Q_{1,2}}{T} = -(S_1 - S_2),$$

worin S_1 und S_2 die bezügliche Entropie des ersten und zweiten Zustandes darstellen. Setzen wir diesen Ausdruck in Gleichung (11) ein, und verlegen wir die Konstante R, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_P = -(S_1 - S_2). \tag{16}$$

In Gleichung (15) ist RT konstant; wir können es einführen und erhalten folgende Form:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial P}\right)_T = v_1 - v_2. \tag{17}$$

In Bezug auf die Grössen T und $-S$ einerseits und P und v andererseits ist die Symmetrie der beiden Gleichungen (16) und (17) vollkommen. Diese Ähnlichkeit ist besonders interessant im Lichte der glänzenden Theorie von Helm, nach welcher zwei Grössen zu jeder Energieart in fundamentaler Beziehung stehen: ihre Intensität und ihre Kapazität[1]. So werden z. B. Druck, Oberflächenspannung, elektrisches Potential und Temperatur bei Energieänderungen als die Intensitäten angesehen, wobei die entsprechenden Kapazitäten, Volum, Oberfläche,

[1] Diese Grössen sind bisher Energiefaktoren genannt und ihr Produkt ist gleich der betreffenden Energiemenge gesetzt worden. Ich glaube, dass dieser Teil der Theorie durch die Thatsachen gar nicht begründet ist, und dass er die Hauptursache für die Feindseligkeit ist, welche sich gegen eine solche Auffassung richtet, die sich bei Untersuchungen als wertvoll und bei der pädagogischen Behandlung der Energetik als ein wirkliches Geschenk erwiesen hat. Ich hoffe, bald in einer anderen Abhandlung diese ganze Frage besonders im Lichte der Ergebnisse der gegenwärtigen Untersuchung diskutieren zu können. Inzwischen wollen wir von Intensität und Kapazität als von den Dimensionen der Energie sprechen und sagen, dass ihr Produkt die Dimensionen der Energie habe.

Elektrizitätsmenge und Entropie sind. Allgemein können wir die Intensität einer Energie mit I und ihre Kapazität mit H bezeichnen. Setzen wir I und H für T und S in Gleichung (16) und für P und v in Gleichung (17) ein, so werden die Gleichungen identisch, wenn man vom Minuszeichen in (16) absieht. Wir werden also dazu geführt, das Vorhandensein einer allgemeinen Gleichung von der Form:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial I}\right)_{I', I'' \ldots} = H_1 - H_2 \tag{18}$$

zu vermuten, und ferner als Gleichung für eine einzige Phase:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial I}\right)_{I', I'' \ldots} = H \tag{19}$$

Diese Gleichung würde bedeuten, dass wenn die Fugazität eine Funktion einer Anzahl von Energieintensitäten I, I′, I″ . . . ist, das Verhältnis der Änderung der Grösse $RT \ln \psi$ zur Änderung von einer dieser Intensitäten allein gleich ist der entsprechenden Kapazität. Mit anderen Worten: Ist diese Gleichung richtig, so drückt sie ein so weitreichendes Gesetz aus, dass es jede nur mögliche Zustandsänderung eines einfachen Stoffes unter allen denkbaren Bedingungen umfasst. Wir wollen nun die Gültigkeit dieser Gleichung für alle Fälle, in denen die Fugazität sich als von den Intensitäten der verschiedenen Energien beeinflusst erweist, näher prüfen.

Der Einfluss des Druckes wird durch Gleichung (14) dargestellt. Sie kann folgendermassen geschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial P}\right)_T = v. \tag{20}$$

Sie stimmt also mit Gleichung (19) überein.

Der Einfluss der Temperatur ist in Gleichung (16) gleichzeitig für zwei Zustände ausgedrückt. Die Gleichung selbst stimmt mit Ausnahme des Minuszeichens mit Gleichung (18) überein. Dieser geringe Unterschied könnte hinweg erklärt werden, aber es tritt eine viel gewichtigere Schwierigkeit auf, wenn wir versuchen, Gleichung (16) in zwei Gleichungen zu zerlegen, deren jede den Einfluss der Temperatur auf die Fugazität einer einzigen Phase in der Form zum Ausdruck bringt:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Diese Gleichung ist allgemein nicht richtig trotz der Thatsache, dass wir den Nullpunkt der Entropie willkürlich wählen können. Wenn

dieser Nullpunkt für jede Temperatur willkürlich gewählt werden könnte, so könnte man ihn so wählen, dass die Gleichung erfüllt wäre. Es ist aber eine Thatsache, dass die Entropie in jedem Falle eine bestimmte Funktion der Temperatur ist, und der für eine Temperatur gewählte Nullpunkt muss für alle beibehalten werden. Wir müssen daher schliessen, entweder dass Gleichung (19) falsch ist, oder dass die Entropie nicht die Kapazitätsgrösse der Wärme ist. Den letzteren Schluss zu ziehen, würde zu willkürlich erscheinen, wenn es nicht noch andere Überlegungen gäbe, die argwöhnen lassen, dass die Entropie zu schnell als die fragliche Kapazität gewählt worden ist. Thatsächlich ist die Analogie der Gleichung für die bei einem reversiblen Prozess absorbierte Wärmemenge: $dQ = TdS$
mit der allgemeinen Gleichung für Energieänderungen:

$$dE = IdH$$

der einzige Grund dafür, dass die Entropie als Kapazitätsgrösse der Wärme angesehen wird. Dieser Grund würde gleich gut auch für eine andere Grösse h gelten, derart, dass:

$$dQ = \pm Tdh,$$

d. h. dass:

$$dh = \pm dS$$

wäre. Interessant ist es daher, zu bestimmen, ob es wirklich eine Grösse giebt, die diese Bedingung und auch die folgende:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T}\right)_p = h \tag{21}$$

erfüllt. Wenn eine einfache Funktion gefunden werden kann, die diesen beiden Anforderungen genügt, so kann sie, glaube ich, wenigstens vorläufig als wahre Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie angenommen werden.

Die Entropie eines jeden Körpers ist eine sehr komplizierte Funktion seiner anderen Variablen, und auch die Entropie eines vollkommenen Gases wird durch die komplizierte Gleichung[1]) dargestellt:

$$S = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}.$$

Für ein vollkommenes Gas kann aber der Wert von h aus der zweiten der beiden obigen Bedingungen, Gleichung (21), berechnet werden. Da für ein vollkommenes Gas nach der Definition der Fugazität $\psi = P$ ist, so ergiebt sich:

$$h = \left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial RT \ln P}{\partial T}\right)_p = R \ln P. \tag{22}$$

[1]) Vergl. Clausius, Wärmetheorie I (3. Aufl.), S. 214.

Wir sehen daher, dass der Wert für h, welcher der Bedingungsgleichung (21) genügt, durch eine weit einfachere Funktion ausgedrückt wird als die Entropie ist. Wir wollen nun zusehen, ob dieser Wert für ein vollkommenes Gas mit der anderen Bedingung:

$$dh = \underline{+} dS$$

vereinbar ist. Bei einem vollkommenen Gase sind die folgenden Gleichungen für eine isotherme Änderung gebräuchlich:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{Pdv}{T} = -\frac{vdP}{T} = -\frac{RdP}{P} = -Rd\ln P,$$

und da Gleichung (22) hiess:

$$dh = Rd\ln P,$$

so ist für konstante Temperatur:

$$dh = -dS, \tag{23}$$

und damit ist der Bedingung genügt. Der Ausdruck $R\ln P$ erfüllt also beide obigen Bedingungen für h im Falle eines einzigen Zustandes, des vollkommenen Gases. Überdies kann jeder Stoff isotherm durch Verdampfen und unbegrenzte Ausdehnung in den Zustand eines vollkommenen Gases gebracht werden. Es ist daher leicht zu zeigen, dass für irgend einen Zustand eines Stoffes jede von den beiden Bedingungen einen Wert für h bestimmen wird, der mit der anderen Bedingung übereinstimmt. Es ist also nach der ersten Bedingung, die nunmehr durch Gleichung (23) ausgedrückt wird, der Unterschied der Werte von h in zwei verschiedenen Zuständen eines Stoffes gleich der Differenz der Entropien mit dem entgegengesetzten Vorzeichen, d. h. es ist:

$$h_1 - h_2 = S_2 - S_1.$$

Wenn wir nun als zweiten Zustand den Dampf des Stoffes bei solch niedrigem Drucke P_2 nehmen, dass der Dampf als vollkommenes Gas betrachtet werden kann: $h_2 = R\ln P_2$,
dann ergiebt sich aus Gleichung (22) und den beiden letzten Gleichungen die folgende:

$$h_1 = S_2 - S_1 + R\ln P_2, \tag{24}$$

worin S_2 die Entropie des Dampfes beim Drucke P_2 darstellt. Diese Gleichung liefert eine vollständige Definition des Wertes von h für irgend einen Zustand. Wir wollen nun prüfen, ob dieser Wert auch der anderen Bedingung, der Gleichung (21), genügt. Gleichung (16):

$$\left(\frac{\partial RT\ln\frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_P = S_2 - S_1$$

ist für die beiden eben betrachteten Zustände gültig, deren einer der

Dampf im Zustande eines vollkommenen Gases bei dem niedrigen Drucke P_2 ist. Mit Hilfe von Gleichung (24) können wir daher schreiben:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_p = h_1 - R \ln P_2.$$

Nach Gleichung (22) ist:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi_2}{\partial T}\right)_p = R \ln P_2.$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben aber addiert:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi_1}{\partial T}\right)_p = h_1,$$

d. h. Gleichung (21).

Ich glaube daher, dass wir dazu berechtigt sind, dass wir h als die Kapazitätsgrösse der Wärme und Gleichung (21) als die Spezialform der Gleichung (19), auf die Wärme angewandt, ansehen. Der Ersatz der Entropie in allgemeinen Energiegleichungen durch die Grösse h wird wegen der viel grösseren Einfachheit der letzteren einen weiteren Vorteil bieten. Ihr angenäherter Wert kann in allen Fällen sehr leicht mit Hilfe der Annahme bestimmt werden, dass der Dampf des betreffenden Stoffes als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann, in welchem Falle Gleichung (24) augenscheinlich übergeht in:

$$h = \frac{Q}{T} + R \ln p, \tag{25}$$

wo Q die gesamte, bei der Verdampfung eines Mols angenommene Wärme und p der Dampfdruck ist[1]).

Wir haben jetzt Gleichungen von der Form (19) für zwei sehr wichtige Energiearten erhalten. Man weiss ferner, dass die Fugazität auch eine Funktion einer dritten Energieintensität ist, nämlich der Oberflächenspannung. Wir wollen einen Tropfen einer Flüssigkeit betrachten, der n Mole enthalten, die Oberfläche σ und eine Oberflächenspannung t besitze. Die Änderung der Oberfläche des Tropfens mit einer Änderung

[1]) Diese angenäherte Gleichung ist eine besondere Form einer allgemeinen und streng richtigen Gleichung:

$$h = \frac{Q'}{T} + R \ln \psi,$$

worin ψ die Fugazität des Stoffes und Q' die von ihm aufgenommene Wärme ist, wenn man ein Mol irreversibel gegen einen unendlich kleinen Dampfdruck verdampfen lässt. Da diese Gleichung in der vorliegenden Abhandlung nicht benutzt werden wird, so mag ihre Ableitung unterbleiben.

in seinem Inhalte, in Molen ausgedrückt, d. h. also $\frac{d\sigma}{dn}$, ist die molekulare Oberfläche genannt worden, und wir wollen sie mit ς bezeichnen. Wird die Menge dn aus dem Tropfen entfernt und zu einer grossen Menge Flüssigkeit gefügt, so ist der Vorgang im stande, Arbeit zu leisten. Der Betrag ist bisher, wie ich glaube, immer gleich $td\sigma$ gesetzt worden, gleich der Änderung der Oberflächenenergie. Dies ist nicht streng richtig. Das Molekularvolum im Tropfen ist nicht genau gleich dem Molekularvolum in einer grossen Masse, sondern immer etwas kleiner als dieses. Es wird daher immer ein kleiner Betrag an Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet, und die Gesamtarbeit, die beim Übergange von dn Mol geleistet werden kann, ist gleich $td\sigma + P(dv_0 - dv)$, wo dv_0 die Volumvermehrung der grossen Masse, und dv die Volumabnahme des Tropfens bedeutet. Kann der Übergang auf irgend eine Weise umkehrbar gestaltet werden, so muss der Gesamtbetrag der gelieferten Arbeit dem obigen Ausdrucke gleich sein. Wirklich ausgeführt werden kann der Vorgang umkehrbar auf folgende Art. Wir wollen ein Lösungsmittel wählen, in dem die fragliche Flüssigkeit so wenig löslich sei, dass die Lösung als ideale angesehen werden darf. Der Tropfen und die grosse Flüssigkeitsmenge werden mit der Lösung bei zwei verschiedenen osmotischen Drucken im Gleichgewichte[1]) sein, welche Π beziehentlich Π_0 genannt seien. Wir können dann folgende umkehrbare Schritte machen. 1. dn Mol des Tropfens lösen sich in seiner gesättigten Lösung. 2. Derselbe Betrag werde auf den Druck Π_0 verdünnt und gehe 3. aus der Lösung in die grosse Menge über. Diese drei Schritte liefern folgende Arbeitsbeträge, in denen dv_0' und dv' die Volume darstellen, die von der Menge dn in Lösung bei dem osmotischen Drucke Π_0 und Π eingenommen werden:

$$W_1 = \Pi dv' - P dv,$$

$$W_2 = dn\, RT \ln \frac{\Pi}{\Pi_0},$$

$$W_3 = P dv_0 - \Pi_0 dv_0'.$$

Die Summe dieser drei Ausdrücke, dem oben angegebenen Arbeitsbetrage gleichgesetzt, ergiebt:

$$P(dv_0 - dv) + \Pi dv' - \Pi_0 dv_0' + dn\, RT \ln \frac{\Pi}{\Pi_0} = td\sigma + P(dv_0 - dv)$$

Nun ist nach Gleichung (2):

[1]) Um nicht die Oberflächenspannung des Tropfens zu beeinflussen, möge der Tropfen von dem Lösungsmittel durch eine Schicht seines eigenen Dampfes getrennt sein und also durch die Dampfphase hindurch in Lösung gehen.

$$\Pi_0 d v_0' = \Pi d v',$$

und nach Seite 213: $\frac{\Pi}{\Pi_0} = \frac{\psi}{\psi_0}.$

Also ergiebt sich:

$$RT \ln \frac{\psi}{\psi_0} = t \frac{d\sigma}{dn} = t\varsigma. \tag{26}$$

Dies ist die allgemeine Gleichung, welche Fugazität und Oberflächenspannung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verknüpft. Ist t variabel, dann können wir differenzieren, wobei ψ_0 und ς konstant sind, und erhalten:

$$d RT \ln \psi = \varsigma dt,$$

oder mit Ausdruck der Konstanz von T und P:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial t}\right)_{T_1 P_1} = \varsigma. \tag{27}$$

Diese Gleichung bestätigt völlig die Gültigkeit von Gleichung (19), wenn diese auf die Oberflächenenergie angewandt wird, und entspricht den Gleichungen (20) und (21).

Eine wichtige Energieform, die wir noch nicht besprochen haben, ist die elektrische Energie, deren Dimensionen elektrisches Potential und elektrische Kapazität sind. Werden diese durch π und ε dargestellt, in einem Falle, wo die Fugazität durch das elektrische Potential beeinflusst wird, so sollten wir folgende Gleichung haben:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial \pi}\right)_{T, P, \ldots} = \varepsilon. \tag{28}$$

Es giebt in der That eine Anzahl Fälle, bei denen das Potential sich als von Einfluss auf die Fugazität erweist; der wichtigste ist der, wo das Potential die Fugazität der Ionen beeinflusst. Es ist gezeigt worden, dass die folgende Gleichung, die experimentell und thermodynamisch viel geprüft worden ist, ganz streng gilt, wenn man annimmt, dass die Ionen eine ideale Lösung bilden.

$$\varepsilon \pi = RT \ln \Pi + K.$$

Hierin ist π das Potential, bei welchem zwischen der Elektrode und ihren Formen bei dem osmotischen Drucke Π Gleichgewicht besteht, wenn ε die Ladung eines Grammions und K eine bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke charakteristische Konstante der Elektrode bedeutet. Mit anderen Worten: Π ist der osmotische Druck der Ionen, welche mit der Elektrode im Gleichgewichte sind, wenn sich das Potential hergestellt hat. Da wir eine ideale Lösung diskutieren, so ist dieser osmotische Druck proportional der Fugazität der Ionen, d. h. es

ist nach Gleichung (8): $\psi = \varrho \Pi$,

und: $\varepsilon \pi = RT \ln \psi - RT \ln \varrho + K$.

Durch Differenzierung unter Konstantlassen von Temperatur und Druck erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial \pi}\right)_{T,P\ldots} = \varepsilon,$$

d. h. Gleichung (28).

Die Gleichungen (20), (21), (27) und (28) enthalten alle Fälle, von denen bekannt ist, dass dabei die Fugazität von der Intensitätsgrösse einer Energieform abhängig ist. Die Übereinstimmung dieser Gleichungen mit Gleichung (19) verleiht der Annahme, dass diese letztere Gleichung ein genaues Naturgesetz von einer Allgemeinheit wie wenige andere im Bereiche der physikalischen Wissenschaft darstellt, den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit. Denn diese Gleichung ist die Bedingung für irgend eine angebbare Zustandsänderung eines einfachen Stoffes. Überdies wird in einer bald folgenden Abhandlung gezeigt werden, dass diese Gleichung (19) nicht nur chemisch einfachen Stoffen genügt, sondern mit einer leichten Verallgemeinerung in der Bedeutung der darin vorkommenden Zeichen ebenso gut für Gemische gültig ist, und weiterhin, dass sie nicht nur auf physikalische, sondern auch auf chemische Vorgänge[1]) anwendbar ist, so dass sie sich als das allgemeine Gesetz physiko-chemischer Vorgänge erweist. Schliesslich wird gezeigt werden, dass die Annahme der zwei Funktionen ψ und $RT \ln \psi$, welche so besondere Wichtigkeit besitzen, manche Hindernisse auf dem Wege zu den wichtigsten Grundsätzen der Energetik, auf dem durch die Arbeiten von Helm, Ostwald und anderen viele Fortschritte gemacht sind, wegräumen werden. Ich werde daher im letzten Teile dieser Abhandlung eine weitere Auseinandersetzung der Fugazität als einer greifbaren physikalischen Grösse geben.

V. Die Fugazität eines unvollkommenen Gases.

Der Dampfdruck ist für viele Stoffe bestimmt und unmittelbar oder mittelbar bestimmbar für alle Stoffe. Die Fugazität irgend eines Stoffes ist aber dieselbe wie diejenige des Dampfes, der mit ihm im Gleich-

[1]) In der weiteren Verfolgung dieser Theorie wird sich eine Analogie zwischen dem Begriffe der Fugazität und der „driving tendency of a chemical reaction“, welche von Professor Richards (Journ. phys. Chem. **4**, 343. 1900) benutzt wird, herausstellen. Es ist mir ein Vergnügen, mich zu erinnern, wie viel ich den häufigen Unterhaltungen voll Unterstützung und Ermutigung verdanke, die ich mit Professor Richards während der ersten Entwickelung der Theorie von der Fugazität hatte.

gewichte ist. Es ist daher wichtig, die Beziehung zu kennen, die allgemein zwischen der Fugazität eines beliebigen Gases oder Dampfes und seinem Drucke besteht.

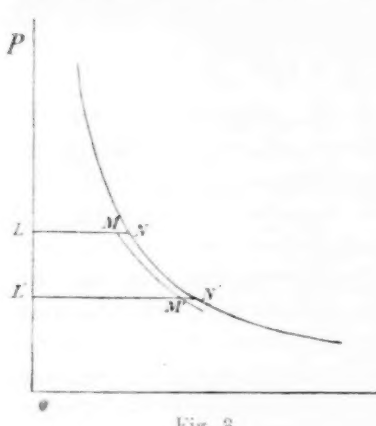


Fig. 3.

Zeichnet man einen Teil der Isotherme irgend eines Dampfes in der Pv-Ebene auf (Fig. 3), so erhält man eine Kurve wie z. B. MM', welche gemäss dem dritten in der Einleitung aufgeführten Gesetze sich asymptotisch der Hyperbel NN' nähert, deren Gleichung:

$$Pv = RT$$

ist. Wir wollen jetzt den Wert für ψ für irgend einen Punkt M der Kurve bestimmen. Die Änderung von ψ mit P wird durch Gleichung (20) wiedergegeben, welche für konstante Temperatur geschrieben werden kann:

$$dRT\ln\psi = v\,dP.$$

Durch Integration zwischen den zwei Punkten M und M' finden wir:

$$RT\ln\frac{\psi}{\psi'} = \int_{M}^{M'} v\,dP.$$

Werden jetzt die Linien konstanten Druckes LMN und $L'M'N'$ gezogen, so ist $\int_{M}^{M'} v\,dP$ das Flächenstück $MM'L'L$, und das ist gleich der Fläche $LNN'L'$ minus Fläche $MNN'M'$. Das erstere Flächenstück ist gleich $RT\ln\frac{P}{P'}$, und wenn das letztere mit A bezeichnet wird, so haben wir die Gleichung:

$$RT\ln\frac{\psi}{\psi_1} = RT\ln\frac{P}{P'} - A. \tag{29}$$

Wird nun der Punkt M' nach grösseren Volumen hin bewegt, so bleibt Gleichung (29) ununterbrochen bestehen und gilt also auch, wenn M' bei unendlich grossem Volum genommen wird; dann ist aber:

$$\psi' = P',$$

und daher ist:

$$RT\ln\psi = RT\ln P - A_{\infty}, \tag{30}$$

wo A_{∞} das Flächenstück darstellt, was durch die Linien MN und die Kurven MM' und NN', beide bis ins Unendliche verlängert, begrenzt wird. Diese Gleichung kann auch geschrieben werden:

$$RT \ln \frac{\psi}{P} = -A_\infty$$

oder:

$$\ln \frac{\psi}{P} = -\frac{A_\infty}{RT}$$

oder:

$$\psi = P \cdot \varepsilon^{-\frac{A_\infty}{RT}}, \tag{31a}$$

wo ε die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Die Ableitung der Fugazität von dem Gasdrucke ist daher von der Fläche A_∞ abhängig. Der angenommene Fall, dass MM' innerhalb NN' liege, ist natürlich der allgemeinere. Für Gase von dem entgegengesetzten Typus, Wasserstoff und Helium, wird diese Formel lauten:

$$RT \ln \frac{\psi}{P} = +A_\infty$$

und:

$$\psi = P \cdot \varepsilon^{\frac{A_\infty}{RT}}. \tag{31b}$$

Wir sehen zugleich, dass für alle bekannten Gase, ausgenommen Wasserstoff und Helium, die Fugazität kleiner ist als der Gasdruck, für diese zwei allein grösser. Der Bestimmung der Fugazität bei irgendeinem Drucke liegt die Schätzung des Flächenstücks A_∞ zu Grunde. Dies muss durch Integration der genauesten empirischen Gleichung für die Isotherme des Gases zwischen dem fraglichen Drucke und dem Drucke Null erfolgen. Diese Methode hat den Nachteil jeder Extrapolation, aber der so erhaltene Wert kann dadurch geprüft werden, dass man eine zweite empirische Gleichung von anderer Form zur Berechnung von A_∞ verwendet. Fallen die beiden Ergebnisse zusammen, so wird der erhaltene Wert mit aller Wahrscheinlichkeit dem wahren Werte von A_∞ sehr nahe liegen.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass Gleichung (29) der Isotherme aller Stoffe genügt, nicht allein von Gasen, und dass sie häufig von Nutzen sein kann. Wenn es z. B. unmöglich ist, stetig vom Dampf zur Flüssigkeit entlang einer Isotherme zu gelangen, so ist klar, dass beim Übergange von einem gesättigten Dampfe zu seiner Flüssigkeit:

$$\psi = \psi' \qquad \text{und} \qquad P = P'$$

in Gleichung (29) ist. Es muss daher das Flächenstück A, algebraisch gerechnet, gleich Null sein. Das heisst, die zwei Flächenstücke auf den beiden Seiten der Linie konstanten Druckes P müssen gleich sein. Dies ist das wohlbekannte Prinzip von Maxwell.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichung von Clausius für den Dampfdruck wird vereinfacht.

2. Die Nützlichkeit und Bedeutung einer neuen Grösse, der Fugazität, wird auseinandergesetzt.

3. Der Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Fugazität wird durch einfache Gleichungen gegeben.

4. Eine einfache allgemeine Gleichung, welche jede mögliche Zustandsänderung eines einfachen Stoffes umfasst, wird aufgestellt.

5. Diese Gleichung beruht auf den Begriffen der Intensitäts- und Kapazitätsgrössen der Energie.

6. Diese Gleichung bestätigt sich durch die Bestimmung des Einflusses des Druckes auf die Fugazität.

7. Diese Gleichung bestätigt sich ferner durch die Bestimmung des Einflusses der Temperatur, wenn statt der Entropie eine neue Grösse als die Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie betrachtet wird.

8. Diese Gleichung wird weiter bestätigt durch die Bestimmung des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Fugazität.

9. Diese Gleichung wird weiter bestätigt durch die Bestimmung der Beeinflussung der Fugazität durch das elektrische Potential.

10. Es wird eine Methode entwickelt, durch welche die Fugazität aus dem Dampfdrucke gefunden werden kann.

Dampfdrucke ternärer Gemische.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

Theoretischer Teil: Fünfte Abhandlung.

(Fortsetzung von Kapitel III: Die heterogenen Gemische.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

F. Gemische mit drei Schichten.

Nachdem wir in vorigen Abhandlungen die Dampfdrucke ternärer Gemische, welche homogen bleiben oder sich in zwei Schichten trennen, betrachtet haben, werden wir jetzt noch in Kürze die Gemische betrachten, wobei drei Schichten auftreten können.

Beispiele solcher Gemische sind bekannt, und in einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich eine experimentelle Untersuchung über das ternäre System: Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril, wobei auch drei flüssige Schichten auftreten können, mitgeteilt.

Bei 33° und unter Atmosphärendruck fand ich, wenn wir von den Gleichgewichten, wobei feste Phasen auftreten, abstrahieren, eine Isotherme, wie in Fig. 1 angegeben. Die Eckpunkte W, E und N geben die Komponenten Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril an. Die Zusammensetzungen der drei Schichten des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + L_3$ wird durch die drei Eckpunkte des Dreiphasendreiecks $a_1 a_2 a_3$ angegeben.

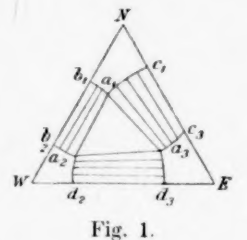


Fig. 1.

Es kann also an dem Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche eine dreifache Berührungsebene angebracht werden, welche den Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche in drei Punkten berührt, deren Projektionen durch a_1, a_2 und a_3 angegeben sind. Diese dreifache Berührungsebene kann man jetzt in drei Richtungen den Flüssigkeitsmantel entlang rollen. Drehen wir erst die Ebene um die Gerade $a_1 a_2$, so erhalten wir die Binodalkurve mit den beiden Zweigen $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$. Ebenso sieht man leicht, dass

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 543 (1898).

man eine Binodalkurve mit den Zweigen $a_1 c_1$ und $a_3 c_3$ erhalten kann und noch eine mit den Zweigen $a_2 d_2$ und $a_3 d_3$.

Abstrahieren wir jetzt von dem Beispiel mit den Komponenten Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril, und nehmen wir im allgemeinen die Fig. 1, wobei jedoch auch eine oder mehrere der Binodalkurven, statt auf einer Seite des Dreiecks zu enden, ihren Endpunkt innerhalb des Dreiecks, also in einem Faltenpunkt haben können.

Nehmen wir weiter an, der Dampfmantel liege ganz oberhalb des Flüssigkeitmantels, so dass alle möglichen Gemische nur im flüssigen Zustande auftreten können. Man hat also die folgenden Gleichgewichte: ein Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + L_3$, drei Zweiphasensysteme: $L_1 + L_2$ und weiter noch eine ganze Menge homogener Lösungen.

Erniedrigen wir jetzt den Druck, wobei wir jedoch die Temperatur konstant halten. Da der Dampfmantel dann schneller sinkt als der Flüssigkeitsmantel, so wird der Dampfmantel bei einem gewissen Druck die dreifache Berührungsebene irgendwo berühren, wobei also eine vierfache Berührungsebene entsteht mit drei Berührungspunkten auf dem Flüssigkeits- und einer auf dem Dampfmantel. Dieser Berührungspunkt mit dem Dampfmantel kann innerhalb oder ausserhalb des Dreiecks der drei anderen Berührungspunkte liegen, und wir nehmen erst den Fall, dass er eine Lage hat, wie durch Punkt a der Fig. 2 angegeben. Um die Figuren nicht unnötig zu komplizieren, lasse ich im folgenden wieder das grosse Dreieck weg und werde auch die Binodalkurven nur zum Teile zeichnen, so dass man sie sich entweder bis auf einer Seite fortgesetzt denken kann, oder mit einem Faltenpunkt. Es können jetzt die drei Schichten $L_1 + L_2 + L_3$ nicht allein miteinander, sondern auch mit dem Dampf a im Gleichgewicht sein, so dass das Vierphasensystem $L_1 + L_2 + L_3 + D$ auftritt. Die Zweiphasensysteme $L_1 + L_2$ bestehen natürlich auch noch; so kann z. B. eine Schicht des Zweiges $a_1 c_1$ mit einer des Zweiges $a_3 c_3$ im Gleichgewicht sein; eine Schicht von $a_1 b_1$ mit einer von $a_2 b_2$ u. s. w., sie können jedoch nicht mit Dampf im Gleichgewicht sein, so dass keine Dreiphasensysteme von zwei Schichten mit Dampf auftreten können.

Erniedrigen wir den Druck noch ein wenig, so durchschneidet der Dampfmantel der ζ-Fläche die dreifache Berührungsebene des Flüssigkeitmantels, und man sieht leicht, dass die vierfache Berührungsebene also verschwindet und statt dieser, wenn wir nur allein die stabilen Zustände betrachten, drei dreifache Berührungsebenen auftreten werden. Jede dieser hat zwei Berührungspunkte auf dem Flüssigkeitsmantel und einen auf dem Dampfmantel. Die Projektionen der Berührungspunkte

dieser dreifachen Berührungsebenen sind in Fig. 3 durch die drei Dreiecke rm_1m_2, sl_1l_3 und tn_2n_3 angegeben. Es können also die zwei Schichten m_1 und m_2 mit dem Dampf r im Gleichgewicht sein, ebenso die Schichten l_1 und l_3 mit dem Dampf s und die Schichten n_2 und n_3 mit dem Dampf t. Aus dem Vierphasensystem: $L_1 + L_2 + L_3 + D$ der Fig. 2 sind also durch Druckerniedrigung drei Dreiphasensysteme: $L_1 + L_2 + D$ entstanden.

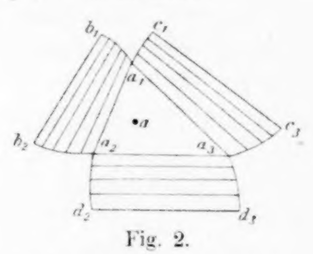


Fig. 2.

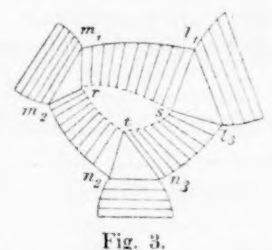


Fig. 3.

Es sind dieses jedoch nicht allein die Gleichgewichte, welche möglich sind. Man kann nämlich jede der drei dreifachen Berührungsebenen so bewegen, dass sie Doppelberührungsebenen werden. Nehmen wir die Ebene rm_1m_2. Einerseits erhält man hieraus die Binodalkurve, wie in der Figur angegeben, wenn man nämlich die Ebene so bewegt, dass sie Doppelberührungsebene des Flüssigkeitsmantels wird: bewegt man sie jedoch so, dass sie die beiden Mäntel der ζ-Fläche berührt, so erhält man die Verdampfungs- und Kondensationskurven, welche letztere wieder punktiert sind. So können also die Gemische der Verdampfungskurve m_1l_1 mit den Dämpfen der Kondensationskurve rs im Gleichgewicht sein; ebenso die Gemische von l_3n_3 mit den Dämpfen von st und die Gemische von n_2m_2 mit den Dämpfen von rt.

Bei einem Druck unterhalb desjenigen des Vierphasensystems kann man also folgendes haben:

Gemische innerhalb des Teils rst treten im Dampfzustande auf;

Gemische innerhalb eines der Teile m_1l_1rs, l_3n_3ts oder n_2m_2rt trennen sich in Dampf und Flüssigkeit;

Gemische innerhalb eines der Dreiecke rm_1m_2, sl_1l_3 oder tn_2n_3 fallen auseinander in Dampf und zwei flüssige Schichten;

Gemische innerhalb einer der drei Binodalkurven trennen sich in zwei flüssige Schichten,

und die anderen Gemische der Ebene bleiben alle homogen.

Es ist leicht einzusehen, wie die beiden Figg. 2 und 3 zusammenhängen. Bei Druckerhöhung muss Fig. 3 in Fig. 2 übergehen. Dies geschieht auf folgende Weise. Es nähern sich die drei Punkte r, s und

t und fallen zusammen in einem einzigen Punkt, nämlich a der Fig. 2. Es fallen dann auch m_1 und l_1 zusammen in Punkt a_1 der Fig. 2 und ebenso m_2 und n_2 zu Punkt a_2 und n_3 und l_3 zu a_3.

Betrachten wir noch einmal die drei Figg. 1, 2 und 3, welche alle einer selben Temperatur angehören. Der Druck ist für Fig. 1 jedoch grösser als für Fig. 2 und für diese wieder grösser als für Fig. 3. Man sieht, dass Fig. 2 einem ganz bestimmten Druck angehört, nämlich dem Druck des Vierphasensystems: $L_1 + L_2 + L_3 + D$. Bei diesem Druck kann zwischen den vier Phasen eine Reaktion stattfinden wie:

$$D \rightleftarrows L_1 + L_2 + L_3,$$

es wird nämlich bei Volumabnahme der Dampf D umgewandelt in die drei Schichten L_1, L_2 und L_3, während bei Volumzunahme die andere Reaktion, nämlich Bildung von Dampf aus den drei Schichten stattfindet. Es folgt also, dass bei Druckerhöhung das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + L_3$ auftreten wird, wie in Fig. 1 angegeben und bei Druckerniedrigung drei Dreiphasensysteme mit zwei flüssigen Schichten und Dampf.

Wenn man also bei konstanter Temperatur von einem sehr hohen Druck ausgeht, so wird man erst ein Dreiphasensystem von drei Schichten haben; erniedrigt man den Druck, so verwandelt sich bei einem bestimmten Druck das Dreiphasensystem in ein Vierphasensystem, durch das sich bei dem ersten Dreiphasensystem noch Dampf hinzufügt. Bei noch weiterer Druckerniedrigung wandelt das Vierphasensystem sich in ein Dreiphasensystem um, da eine der flüssigen Schichten verschwindet. Welches der drei Dreiphasensysteme in einem bestimmten Fall auftreten wird, ist von dem Mengenverhältnis abhängig, worin die drei flüssigen Schichten anwesend sind.

Wie man aus einer Betrachtung der Figg. 1, 2 und 3 auch leicht einsieht, ist der Dampfdruck des Vierphasensystems: $L_1 + L_2 + L_3 + D$ der höchste Druck, wobei Dampf auftreten kann, denn bei höherem Drucke (Fig. 1) sind allein nur noch flüssige Gemische möglich.

In gewisser Hinsicht stimmt dieses überein mit den Erscheinungen in binären Systemen. Wenn man nämlich ein binäres Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ hat, und der Dampf hat eine solche Zusammensetzung, dass er aus den zwei Schichten L_1 und L_2 gebildet werden kann, so ist, wie bekannt, dieser Dampfdruck ein Maximum. Wir fanden übereinstimmend: wenn in einem ternären Vierphasensystem: $L_1 + L_2 + L_3 + D$ der Dampf eine solche Zusammensetzung hat, dass er aus den drei Schichten L_1, L_2 und L_3 gebildet werden kann, so ist dieser Dampfdruck ein Maximum.

Wir haben gesehen, wie aus dem Viereck $a_1a_2a_3a$ (da im allgemeinen der Punkt a auch ausserhalb des Dreiecks $a_1a_2a_3$ liegen kann, nenne ich diese Figur auch ein Viereck mit den Eckpunkten a_1, a_2, a_3 und a) bei Druckerniedrigung die drei Dreiecke der Fig. 3 entstehen. In Fig. 4 habe ich die vier Punkte a_1, a_2, a_3 und a der Fig. 2 wieder angegeben. Die Punkte r, s und t der Fig. 3, welche noch anfangs mit Punkt a der Fig. 2 zusammenfielen, verschieben sich bei Druckerniedrigung und bilden Kurven, wie in Fig. 4 durch die Kurven ar, as und at angegeben. Auch die Punkte m_1, m_2, n_2, n_3, l_1 und l_2 bilden, wenn der Druck erniedrigt wird, Kurven, wie in Fig. 4 durch a_1m_1, a_2m_2, a_2n_2, a_3n_3, a_3l_3 und a_1l_1 angegeben.

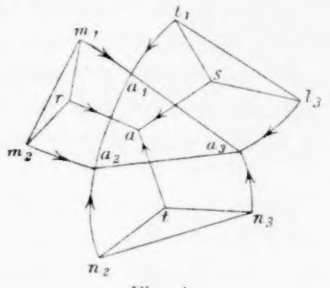


Fig. 4.

Die Bedeutung dieser Kurven ist folgende: bei einem bestimmten Druck hat man drei Dreiphasensysteme mit zwei flüssigen und einer Dampfphase; z. B. die beiden Schichten m_1 und m_2 können im Gleichgewicht sein mit dem Dampf r; die beiden Schichten l_1 und l_3 mit dem Dampf s und die beiden Schichten n_2 und n_3 mit dem Dampf t. Erhöht man den Druck, so bewegen sich die Punkte in der Richtung der Pfeilchen.

Es sind also ra, sa und ta die Dampfkurven und m_1a_1, m_2a_2, n_2a_2, n_3a_3, l_3a_3 und l_1a_1 die Flüssigkeitskurven der drei Dreiphasensysteme. Die drei Dampfkurven kommen in einzem einzigen Punkt a zusammen bei einem Druck, welcher dem Vierphasensystem angehört; die sechs Flüssigkeitskurven kommen ebenfalls bei diesem Druck zwei an zwei in den drei Punkten a_1, a_2 und a_3 zusammen. In der vorigen Abhandlung haben wir auch verschiedene Dreiphasensysteme bei konstanter Temperatur betrachtet; in Fig. 4 haben wir jetzt drei solcher Dreiphasensysteme, welche alle bei Druckerhöhung in einem Vierphasensystem enden.

In den Figg. 2, 3 und 4 haben wir angenommen, dass der Berührungspunkt a des Dampfmantels mit der dreifachen Berührungsebene $a_1a_2a_3$ innerhalb des Dreiecks $a_1a_2a_3$ liegt. Dieser Punkt kann jedoch auch ausserhalb des Dreiecks liegen, wie z. B. in Fig. 5 angegeben. Wir werden jetzt jedoch nicht mehr, wie in Fig. 3, die Lage der Verdampfungs- und Kondensationskurven ableiten, was ich dem Leser überlasse, sondern allein die Dreiphasensysteme betrachten. Bei dem Druck,

wobei das Vierphasensystem $L_1 + L_2 + L_3 + D$ auftritt, kann eine Reaktion:

$$L_1 + D \rightleftarrows L_2 + L_3$$

stattfinden. Bei Volumabnahme wird nämlich Dampf verschwinden, so dass, wie aus Fig. 5 zu sehen, da die Gerade $a_1 a$ die Gerade $a_2 a_3$ schneidet, aus Dampf und der Schicht L_1 die beiden anderen Schichten L_2 und L_3 gebildet werden können. Umgekehrt wird bei Volumzunahme aus den beiden Schichten L_2 und L_3 Dampf und Schicht L_1 gebildet.

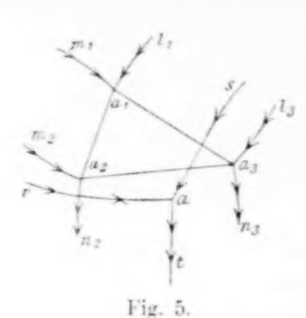


Fig. 5.

Es müssen also, wenn man die Temperatur konstant hält, aus dem Vierphasensystem:

$$L_1 + L_2 + L_3 + D$$

bei Druckerhöhung die zwei Dreiphasensysteme $L_1 + L_2 + L_3$ und $L_2 + L_3 + D$ auftreten, und bei Druckerniedrigung die zwei anderen Dreiphasensysteme $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$.

In Fig. 5 sind diese verschiedenen Systeme angegeben, und die Pfeilchen geben die Richtung an, worin der Druck zunimmt. Allein das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + L_3$ ist nur für einen einzigen Druck gezeichnet, nämlich für den Druck des Vierphasensystems; die Zusammensetzungen der drei Schichten sind bei diesem Druck durch die Punkte a_1, a_2 und a_3 angegeben, und man muss also, wenn man auch das System $L_1 + L_2 + L_3$ für andere Drucke in der Figur angeben will, noch drei andere Kurven zeichnen, welche von a_1, a_2 und a_3 ausgehen. Das System $L_2 + L_3 + D$, das von dem Druck des Vierphasensystems aus nach höheren Drucken geht, ist in der Figur durch die Dampfkurve at und die beiden Flüssigkeitskurven $a_2 n_2$ und $a_3 n_3$ angegeben. Das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$, das von dem Druck des Vierphasensystems aus nach niedrigeren Drucken gehen muss, ist angegeben durch die Dampfkurve ar und die beiden Flüssigkeitskurven $m_1 a_1$ und $m_2 a_2$, und das dritte System $L_1 + L_3 + D$ hat die Dampfkurve as und die beiden Flüssigkeitskurven $l_1 a_1$ und $l_3 a_3$.

Dass dieses mit der Lage der beiden Mäntel der ζ-Fläche in Übereinstimmung ist, sieht man leicht. Man denke sich nämlich bei konstanter Temperatur den Druck so eingestellt, dass der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene in a berührt. Erhöhen wir jetzt den Druck; der Dampfmantel steigt oberhalb der dreifachen Berührungsebene des Flüssigkeitsmantels. Erstens tritt also das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + L_3$ auf. Es ist jedoch noch eine andere dreifache Berührungsebene möglich,

welche den Dampfmantel in einem und den Flüssigkeitsmantel in zwei Punkten berührt; es tritt also ein Dreiphasensystem mit zwei Schichten und Dampf, nämlich $L_2 + L_3 + D$, auf.

Denken wir uns wieder erst den Druck so, dass der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene des Flüssigkeitsmantels in a berührt. Erniedrigen wir nun den Druck; der Dampfmantel wird jetzt die dreifache Berührungsebene schneiden, und es können zwei andere auftreten, jede mit einem Berührungspunkt auf dem Dampf- und mit zwei auf dem Flüssigkeitsmantel. Wie erhalten also die zwei Systeme: $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$.

Bei der Lage des Punktes a, wie in Fig. 4, haben wir gesehen, dass der Druck des Vierphasensystems ein Maximum ist für das Auftreten des Dampfes; wenn der Punkt a jedoch eine Lage hat wie in Fig. 5, so ist dieses nicht der Fall, und es bestehen sowohl oberhalb wie unterhalb dieses Druckes noch Gleichgewichte mit Dampf.

In Fig. 5 haben wir angenommen, dass der Punkt a eine solche Lage hat, dass wenn man aus drei der vier Punkte a, a_1, a_2 und a_3 ein Dreieck bildet, jedesmal der andere Punkt ausserhalb des gebildeten Dreiecks liegt. Dies ist natürlich nicht immer der Fall; in Fig. 3 hat man schon, dass der Dampfpunkt a innerhalb des Dreiecks $a_1\, a_2\, a_3$ liegt. Es kann jedoch auch vorkommen, dass einer der drei Flüssigkeitspunkte innerhalb eines Dreiecks liegt, wie es in Fig. 6 mit dem Punkt a_1 der Fall ist.

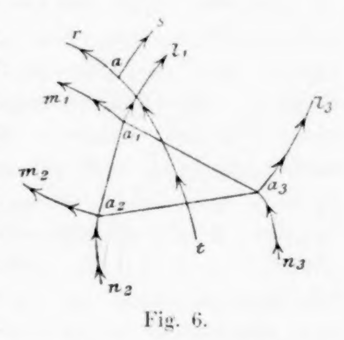


Fig. 6.

Es tritt jetzt bei Volumabnahme und konstanter Temperatur bei dem Druck des Vierphasensystems die Reaktion: $D + L_2 + D_3 \rightarrow L_1$ auf. Es bildet sich also eine Schicht aus dem Dampf mit den beiden anderen Schichten. Bei Druckerhöhung treten also die Dreiphasensysteme: $L_1 + L_2 + L_3$, $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$ auf, während man bei Druckerniedrigung das Dreiphasensystem $L_2 + L_3 + D$ erhält.

Man sieht auch leicht ein, dass man dieses wieder aus den beiden Mänteln der ζ-Fläche ableiten kann, wenn man nämlich bei konstanter Temperatur erst einen solchen Druck nimmt, dass der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene des Flüssigkeitsmantels berührt, und darnach den Druck ein wenig erhöht und erniedrigt.

Aus den vorigen Betrachtungen leiten wir also ab: wenn im ternären Gemische ein Vierphasensystem $L_1 + L_2 + L_3 + D$ auftritt, so treten auch vier Dreiphasensysteme auf, nämlich $L_1 + L_2 + L_3$, $L_1 + L_2 + D$, $L_1 + L_3 + D$ und $L_1 + L_3 + D$, also eins ohne und drei mit Dampf.

Je nach der Zusammensetzung der Dampfphase im Vierphasensystem hat man:

Wenn der Dampf eine solche Zusammensetzung hat, dass er aus den drei Schichten L_1, L_2 und L_3 gebildet werden kann, so ist der Dampfdruck des Vierphasensystems ein Maximumdruck für die Dreiphasensysteme mit zwei flüssigen Schichten und Dampf und ein Minimumdruck für das Dreiphasensystem mit drei flüssigen Schichten. Es tritt also das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + L_3$ bei höheren und die drei Dreiphasensysteme: $L_1 + L_2 + D$, $L_1 + L_3 + D$ und $L_2 + L_3 + D$ bei niedrigeren Drucken als der Druck des Vierphasensystems auf.

Hat der Dampf eine solche Zusammensetzung, dass er und noch eine Schicht, z. B. L_1, aus den zwei anderen Schichten, also L_2 und L_3, gebildet wird, so ist der Druck des Vierphasensystems kein Maximumdruck für die Dreiphasensysteme von zwei flüssigen Schichten mit Dampf; es tritt nämlich oberhalb dieses Druckes noch das Dreiphasensystem: $L_2 + L_3 + D$ auf und unterhalb dieses Druckes die Systeme: $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$.

Hat der Dampf eine solche Zusammensetzung, dass er und noch zwei Schichten, z. B. L_2 und L_3, aus der anderen Schicht, also L_1, gebildet werden kann, so ist der Druck des Vierphasensystems wieder kein Maximumdruck für die Dreiphasensysteme von zwei flüssigen Schichten mit Dampf; es treten nämlich oberhalb dieses Vierphasendruckes die beiden Dreiphasensysteme $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$ auf, während das Dreiphasensystem: $L_2 + L_3 + D$ unterhalb dieses Druckes besteht.

In den vorigen Betrachtungen haben wir noch vorausgesetzt, dass in den verschiedenen Dreiphasensystemen mit Dampf weder ein Maximum, noch Minimum des Druckes auftritt. Nachdem wir in einer vorigen Abhandlung diese Fälle besprochen haben, kann der Leser wohl einsehen, welche Änderungen in diesen Fällen in den vorigen Figuren angebracht werden müssen.

Bei unseren vorigen Ableitungen habe ich vorausgesetzt, dass, wenn der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene des Flüssigkeitsmantels in einem Punkt berührt, er bei Druckerhöhung oberhalb dieser Ebene

steigt und sie bei Druckerniedrigung schneidet. Dass dieses auch wirklich der Fall ist, werde ich jetzt zeigen.

Nehmen wir eine dreifache Berührungsebene mit den Berührungspunkten A_1, A_2 und A_3, deren Projektionen a_1, a_2 und a_3. Erhöhen wir, während wir die Temperatur konstant halten, den Druck P mit dP. Die Punkte a_1, a_2 und a_3 sind jetzt nicht mehr die Projektionen der drei neuen Berührungspunkte A_1', A_2' und A_3'. Die Projektionen dieser neuen Berührungspunkte werden wir a_1', a_2' und a_3' nennen, und es liegt der Punkt a_1' ganz in der Nähe des Punktes a_1, der Punkt a_2' in der Nähe von a_2 und a_3' in der Nähe von a_3.

Bringen wir jetzt die Perpendikels $a_1 A_1$, $a_2 A_2$ und $a_3 A_3$ an. Diese werden den Flüssigkeitsmantel des Druckes $P + dP$ in den Punkten A_1'', A_2'' und A_3'' schneiden, welche ganz in der Nähe der Punkte A_1', A_2' und A_3' liegen. Es ist jetzt $A_1 A_1'' = V_1 dP$, $A_2 A_2'' = V_2 dP$ und $A_3 A_3'' = V_3 dP$. Bringen wir durch die drei Punkte A_1'', A_2'' und A_3'' eine Ebene, und vergleichen wir ihre Lage mit der Ebene $A_1 A_2 A_3$, also mit der dreifachen Berührungsebene des Druckes P. Man sieht, dass man aus $A_1 A_2 A_3$ die Ebene A_1'', A_2'', A_3'' erhält, durch die drei Punkte A_1, A_2 und A_3 um $V_1 dP$, $V_2 dP$ und $V_3 dP$ in die Höhe zu schieben.

Die dem Druck $P + dP$ angehörende dreifache Berührungsebene ist $A_1' A_2' A_3'$. Nun liegt A_1' ganz in der Nähe von A_1'', und die vertikale Entfernung dieser beiden Punkte ist eine Grösse zweiter Ordnung. Da dasselbe auch der Fall ist für die Punkte A_2' und A_2'' und ebenso für A_3' und A_3'', so werden die beiden Ebenen $A_1' A_2' A_3'$ und $A_1'' A_2'' A_3''$ nur unendlich wenig, nämlich eine Grösse zweiter Ordnung, voneinander abweichen, so dass wir, statt der dem Druck $P + dP$ angehörenden dreifachen Berührungsebene $A_1' A_2' A_3'$ die Ebene $A_1'' A_2'' A_3''$ betrachten können.

Wir können also sagen: Bei Druckerhöhung rücken die drei Berührungspunkte der dreifachen Berührungsebene um $V_1 dp$, $V_2 dp$ und $V_3 dP$ in die Höhe. Sei a die Projektion eines Punktes A des Dampfmantels bei dem Druck P und des Punktes A'' bei einem Druck $P + dP$. Bei Druckerhöhung steigt dieser Punkt um $V dP$, so dass $AA' = V dP$. Errichten wir in a ein Perpendikel, so wird diese die dem Druck P zugehörende Berührungsebene $A_1 A_2 A_3$ in R schneiden und die Ebene $A_1'' A_2'' A_3''$ des Druckes $P + dP$ in R''. Die Länge des Stückes RR'' ist jetzt aus $A_1 A_1''$, $A_2 A_2''$ und $A_3 A_3''$ zu finden. Man kann nämlich einen Ausdruck ableiten:

$$RR'' = \alpha_1 \, . \, A_1 A_1'' + \alpha_2 \, . \, A_2 A_2'' + \alpha_3 \, . \, A_3 A_3''$$

oder, wenn wir für $A_1 A''$ u. s. w. die gefundenen Werte setzen:

$$RR'' = (\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \alpha_3 V_3)\, dP,$$

worin $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ und worin weiter α_1, α_2 und α_3 von der Lage des Punktes a in Hinsicht auf die Lage der Punkte a_1, a_2 und a_3 abhängen.

Nun ist: $AA'' - RR'' = (V - \alpha_1 V_1 - \alpha_2 V_2 - \alpha_3 V_3)\, dP$.

Fragt man sich, in welchem Mengenverhältnis die drei Schichten L_1, L_2 und L_3 bei einander gebracht werden müssen, um den Dampf D zu erhalten, so findet man, dass eine Reaktion wie:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow D$$

stattfinden wird, wobei von den Koëffizienten α_1, α_2 und α_3 eine oder zwei auch negativ sein können. Bei dieser Reaktion findet eine Volumzunahme statt, nämlich $V - \alpha_1 V_1 - \alpha_2 V_2 - \alpha_3 V_3$. Es ist also in dem Wert von $AA'' - RR''$ der Koëffizient von dP positiv, und ich nenne diesen ΔV, so dass folgt:

$$AA'' - RR'' = \Delta V . dP.$$

Für positive Werte von dP, also bei Erhöhung des Druckes, ist also $AA'' > RR''$. Dies bedeutet: wenn man zwei senkrecht oberhalb einander liegende Punkte nimmt, der eine auf dem Dampfmantel und der andere auf der dreifachen Berührungsebene des Flüssigkeitsmantels, so bewegt sich bei Druckerhöhung der erste Punkt schneller in die Höhe als der zweite; bei Druckerniedrigung findet das Umgekehrte statt. Wenn also der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene berührt, so wird er bei Druckerhöhung oberhalb dieser kommen und bei Druckerniedrigung sie schneiden.

In der vorigen Betrachtung haben wir die Temperatur konstant gehalten; man kann jedoch auch den Druck konstant halten und die Temperatur ändern. Durch ähnliche Betrachtungen wie hiervon, und wenn wir dieselbe Notation beibehalten, finden wir:

$$AA'' - RR'' = \Delta\eta . dT.$$

Es ist jetzt $\Delta\eta$ die Entropiezunahme bei der Reaktion:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow D$$

und also im allgemeinen positiv.

Hieraus leitet man ab, wenn man bedenkt, dass bei Druckerhöhung beide Mäntel sich nach unten bewegen, wenn der Dampfmantel die dreifache Berührungsebene berührt, so wird er bei Temperaturerhöhung die dreifache Berührungsebene schneiden und bei Temperaturerniedrigung oberhalb dieser liegen.

Wir werden jetzt noch das Vierphasensystem $L_1 + L_2 + L_3 + D$ betrachten. In den Figuren 4, 5 und 6 sind die verschiedenen Fälle, welche auftreten können, angegeben. Die Punkte a_1, a_2 und a_3 geben die Schichten L_1, L_2 und L_3 an; der Punkt a die Dampfphase D. Jede dieser drei Figuren ist für eine bestimmte Temperatur (T) und einen Druck (P) gezeichnet. Erhöhen wir die Temperatur um dT, während wir den Druck konstant halten, so durchschneidet die neue dreifache Berührungsebene den Dampfmantel, und dieser liegt $\Delta\eta . dT$ oberhalb der Berührungsebene. Um wieder den Fall zu erhalten, dass der Dampfmantel die Berührungsebene der Temperatur $T + dT$ berührt, müssen wir den Druck mit dP erhöhen, so dass $\Delta V . dP = \Delta\eta . dT$. Nennen wir ΔQ die Wärme, welche man bei der Reaktion:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow D$$

zuführen muss, so erhält man:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{\Delta V}.$$

Da für positive Werte von ΔQ auch ΔV positiv ist, so folgt:

„Der Dampfdruck des Vierphasensystems: $L_1 + L_2 + L_3 + D$ nimmt bei Temperaturerhöhung zu.“

Wenn also die Volumzunahme und die bei der Reaktion absorbierte Wärme bekannt sind, so kann man die Druckerhöhung des Vierphasensystems bei Temperaturerhöhung berechnen.

Man kann die obige Formel auch noch erhalten aus den Gleichungen, welche die Gleichgewichte zwischen Dampf und Lösung bestimmen.

Wir fanden schon früher, wenn ein Dampf xy mit einer Flüssigkeit $x_1 y_1$ im Gleichgewicht ist:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]dy = V_{0.1}dP - \eta_{0.1}dT. \quad (1)$$

Für das Gleichgewicht mit Flüssigkeit $x_2 y_2$ findet man:

$$[r(x-x_2)+s(y-y_2)]dx+[s(x-x_2)+t(y-y_2)]dy = V_{0.2}dP - \eta_{0.2}dT \quad (2)$$

und für das Gleichgewicht mit der Flüssigkeit $x_3 y_3$:

$$[r(x-x_3)+s(y-y_3)]dx+[s(x-x_3)+t(y-y_3)]dy = V_{0.3}dP - \eta_{0.3}dT. \quad (3)$$

Wir müssen jetzt aus den vorigen drei Gleichungen dx und dy eliminieren. Man kann dieses auf folgende Weise leicht ausführen. Multiplizieren wir die erste Gleichung mit α_1, die zweite mit α_2 und die dritte mit α_3.

Bestimmen wir α_1, α_2 und α_3 weiter so, dass sie den folgenden Bedingungen genügen:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1, \quad (4)$$

$$\alpha_1(x-x_1) + \alpha_2(x-x_2) + \alpha_3(x-x_3) = 0, \quad (5)$$

$$\alpha_1(y-y_1)+\alpha_2(y-y_2)+\alpha_3(y-y_3)=0. \qquad (6)$$

Bei Addition verschwinden also also die Koëffizienten von r, s und t, und man erhält:

$$(\alpha_1 V_{0.1}+\alpha_2 V_{0.2}+\alpha_3 V_{0.3})\,dP=(\alpha_1\eta_{0.1}+\alpha_2\eta_{0.2}+\alpha_3\eta_{0.3})\,dT. \qquad (7)$$

Nun ist:

$$V_{0.1}=V-V_1+(x_1-x)\frac{\partial V}{\partial x}+(y_1-y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

$$V_{0.2}=V-V_2+(x_2-x)\frac{\partial V}{\partial x}+(y_2-y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

$$V_{0.3}=V-V_3+(x_3-x)\frac{\partial V}{\partial x}+(y_3-y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

Hieraus folgt mit Hilfe der Gleichung (4), (5) und (6):

$$\alpha_1 V_{0.1}+\alpha_2 V_{0.2}+\alpha_3 V_{0.3}=V-\alpha_1 V_1-\alpha_2 V_2-\alpha_3 V_3. \qquad (8)$$

Ebenso findet man:

$$\alpha_1\eta_{0.1}+\alpha_2\eta_{0.2}-\alpha_3\eta_{0.3}=\eta-\alpha_1\eta_1-\alpha_2\eta_2-\alpha_3\eta_3. \qquad (9)$$

Es sind α_1, α_2 und α_3 jetzt solche Grössen, dass, wenn man α_1 Menge L_1, α_2 Menge L_2 und α_3 Menge L_3 nimmt, eine Flüssigkeit gebildet wird mit derselben Zusammensetzung wie der Dampf D. Also:

$$\alpha_1 L_1+\alpha_2 L_2+\alpha_3 L_3\rightarrow D. \qquad (10)$$

Man sieht dies leicht ein, wenn man aus den Gleichungen (4), (5) und (6) ableitet:

$$\alpha_1 x_1+\alpha_2 x_2+\alpha_3 x_3=(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)x=x.$$

$$\alpha_1 y_1+\alpha_2 y_2+\alpha_3 y_3=(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)y=y.$$

$$\alpha_1(1-x_1-y_1)+\alpha_2(1-x_2-y_2)+\alpha_3(1-x_3-y_3)=1-x-y.$$

Nehmen wir, wenn die durch Gleichung (10) angegebene Reaktion stattfindet, die Volumzunahme ΔV und die dabei absorbierte Wärme ΔQ, so erhält man:

$$\Delta V=V-\alpha_1 V_1-\alpha_2 V_2-\alpha_3 V_3$$

und:

$$\frac{\Delta Q}{T}=\eta-\alpha_1\eta_1-\alpha_2\eta_2-\alpha_3\eta_3,$$

so dass aus (7) folgt:

$$T\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta Q}{\Delta V}. \qquad (11)$$

Die vorige Gleichung (11) bestimmt die Druckänderung des Vierphasensystems: $L_1+L_2+L_3+D$ bei einer Änderung der Temperatur. Es wird jedoch nicht allein der Druck geändert, sondern die drei Schichten und der Dampf ändern ebenfalls ihre Zusammensetzung.

Nehmen wir die Gleichung (1), (2) und (3). Nach Division durch dT hat man die drei Differentialquotienten: $\frac{dP}{dT}$, $\frac{dx}{dT}$ und $\frac{dy}{dT}$, und da $\frac{dP}{dT}$ bekannt ist aus Gleichung (11), kann man $\frac{dx}{dT}$ und $\frac{dy}{dT}$ lösen. Verwechselt man in den Gleichungen (1), (2) und (3) die Grössen ohne Index mit denjenigen mit dem Index $_1$, so kann man auch $\frac{dx_1}{dT}$ und $\frac{dy_1}{dT}$ bestimmen, und auf ähnliche Weise kann man $\frac{dx_2}{dT}$, $\frac{dy_2}{dT}$, $\frac{dx_3}{dT}$ und $\frac{dy_3}{dT}$ finden. Bei Temperaturänderung kann man das Vierphasensystem $L_1 + L_2 + L_3 + D$, also durch vier Kurven darstellen, nämlich durch drei Flüssigkeitskurven und eine Dampfkurve. In einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich ein solches Vierphasensystem besprochen, jedoch ohne die Zusammensetzung der Dampfphase und den Druck zu bestimmen; es würde allein die Zusammensetzung der drei Schichten L_1, L_2 und L_3 bestimmt. Aus diesen Bestimmungen erfolgt, dass im allgemeinen ein Vierphasensystem: $L_1 + L_2 + L_3 + D$ verschwinden kann dadurch dass bei einer bestimmten Temperatur zwei Schichten identisch werden und also nur ein Dreiphasensystem übrig bleibt. Man kann, da zwei Phasen identisch werden, diese Temperatur eine kritische nennen und den hierzu gehörenden Druck einen kritischen Druck. Im System Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril fand sich für die kritische Temperatur des Vierphasensystems: $L_1 + L_2 + L_3 + D \pm 56{\cdot}5^0$; den kritischen Druck habe ich jedoch nicht gemessen. Es ist diese Temperatur eine obere kritische Temperatur, da das Vierphasensystem nur unterhalb $56{\cdot}5^0$ besteht.

Betrachten wir jetzt die Erscheinungen, welche bei der Destillation auftreten; da wir die Destillation der Gemische, welche homogen bleiben oder sich in zwei Schichten trennen, schon früher betrachtet haben, so beschränken wir uns hier auf die Destillation dreier Schichten.

Je nach der Zusammensetzung des Dampfes kann man drei Fälle unterscheiden, in den Fig. 4, 5 und 6 angegeben.

Betrachten wir erst die Fig. 4, also den Fall, dass der Dampf a aus den drei Schichten a_1, a_2 und a_3 zusammengesetzt werden kann. Solange die drei Schichten noch in der Retorte vorhanden sind, bleibt bei konstanter Temperatur der Druck oder bei konstantem Druck die Temperatur ungeändert. Die Menge jeder der drei Schichten nimmt jedoch

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 543—567 (1898).

ab, und es ist von dem Mengenverhältnis dieser Schichten abhängig, welche dieser am ersten verschwinden wird.

Denken wir uns in Fig. 4 den Punkt a mit den drei Eckpunkten des Dreiecks $a_1 a_2 a_3$ verbunden, es entstehen dann drei Dreiecke. Nehmen wir an, der Punkt, welcher die Zusammensetzung der ganzen Gemenge der drei Schichten angiebt, liegt innerhalb des Dreiecks $a a_1 a_3$. Bei der Destillation wird dann die Schicht L_2 aus dem Vierphasensystem verschwinden, und man erhält endlich das Dreiphasensystem: $L_1 + L_3 + D$. Im Augenblick, dass die Schicht L_2 verschwindet, haben die Schichten L_1 und L_3 noch die Zusammensetzung, welche durch a_1 und a_3 angegeben wird; der Dampf D wird durch Punkt a angegeben. Bei der weiteren Destillation ändern die beiden Schichten und der Dampf ihre Zusammensetzung der Kurven $a_1 l_1$, $a_3 l_3$ und as entlang, und, wie aus Fig. 4 zu sehen, nimmt der Dampfdruck ab (die Pfeilchen geben nämlich die Richtung an, in welcher der Druck zunimmt).

Wenn die ganze Menge der drei Schichten jedoch innerhalb des Dreiecks $a a_1 a_2$ liegt, so verschwindet endlich die Schicht L_3 aus der Retorte, und es bleiben nur noch die Schichten $L_1 + L_2$ zurück. Liegt die ganze Menge der drei Schichten jedoch innerhalb des Dreiecks $a a_2 a_3$, so ist es die Schicht L_1, welche am ersten verschwindet.

In den drei Fällen bildet sich bei der Destillation aus dem Vierphasensystem also eins der drei möglichen Dreiphasensysteme; in ganz bestimmten Fällen verschwinden zu gleicher Zeit zwei Schichten oder alle drei.

Nehmen wir z. B. die Schichten in einem solchen Verhältnis, dass die ganze Menge durch einen Punkt auf der Geraden $a a_1$ angegeben wird. Bei der Destillation verschwinden dann die beiden Schichten L_2 und L_3 im selben Augenblick aus der Retorte, und es bleibt nur die Schicht L_1 übrig. Der jetzt homogene Retortenrückstand durchläuft bei der weiteren Destillation eine von a_1 ausgehende Destillationskurve.

Eine ähnliche Erscheinung hat man, wenn die ganze Menge der drei Schichten durch einen Punkt der Geraden $a_2 a$ oder $a_3 a$ angegeben wird.

In einem einzigen Fall werden die drei Schichten zu gleicher Zeit aus der Retorte verschwinden, nämlich wenn die ganze Menge der drei Schichten durch den Punkt a angegeben wird.

Wir erhalten also:

„Bei der Destillation dreier Schichten verhalten diese sich in gewisser Hinsicht wie ein reiner Stoff. Solange nämlich in der Retorte die drei Schichten noch vorhanden sind, bleibt bei konstanter Temperatur

der Druck und bei konstantem Druck die Temperatur ungeändert, und ebenfalls ändert der überdestillierende Dampf seine Zusammensetzung nicht. Im allgemeinen wird jedoch endlich eine Schicht verschwinden; welche jedoch, das ist von dem Mengenverhältnis der Schichten abhängig. Nachdem eine der Schichten verschwunden ist, nimmt bei konstanter Temperatur der Dampfdruck ab, oder die Temperatur nimmt bei konstantem Druck zu. Die beiden in der Retorte zurückbleibenden Schichten ändern ihre Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitskurven, und der überdestillierende Dampf der Verdampfungskurve eines der drei Dreiphasensysteme entlang."

Nehmen wir die Fig. 5, also den Fall, dass aus zwei Schichten die dritte Schicht und der Dampf entstehen kann. Man hat also die Reaktion:

$$L_2 + L_3 \rightarrow L_1 + D.$$

Es verschwinden also bei der Destillation die zwei Schichten L_2 und L_3 aus der Retorte, und es bildet sich die Schicht L_1. Je nach dem Mengenverhältnis von L_2 und L_3 verschwindet entweder L_2 oder L_3 am ersten, so dass man entweder das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ oder $L_1 + L_3 + D$ erhält.

Dieser ist auch mit Fig. 5 in Übereinstimmung. Die ganze Menge der drei Schichten wird durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks $a_1 a_2 a_3$ angegeben. Liegt der Punkt an derjenigen Seite der Geraden $a a_1$, wo der Punkt a_2 liegt, so verschwindet die Schicht L_3 aus der Retorte, und man behält die beiden Schichten L_1 und L_2 übrig. Liegt der Punkt jedoch an der anderen Seite der Geraden $a a_1$, so verschwindet die Schicht L_2, und es bleiben in der Retorte die beiden Schichten L_1 und L_3 zurück. Es giebt hier also einen grossen Unterschied mit dem Fall der Fig. 4. Im allgemeinen hat man nämlich drei Dreiphasensysteme, wobei der Dampf eine der Phasen bildet. In dem Fall der Fig. 4 kann bei der Destillation der drei Schichten, je nach dem Mengenverhältnis, jedes dieser Systeme auftreten; in dem Fall der Fig. 5 können jedoch nur zwei dieser Systeme bei der Destillation auftreten, nämlich $L_1 + L_2 + D$ und $L_1 + L_3 + D$. Hat man einmal eins dieser Systeme erreicht, so treten die Erscheinungen der Destillation zweier Schichten auf.

Das Dreiphasensystem $L_2 + L_3 + D$ kann man bei der Destillation dreier Schichten niemals erhalten; umgekehrt jedoch kann, wie aus Fig. 5 ersichtlich, bei der Destillation des Systems $L_2 + L_3 + D$ das Vierphasensystem auftreten. Aus diesem verschwindet bei weiterer Destillation wieder eine Schicht, und es tritt danach eins der zwei anderen möglichen Dreiphasensysteme auf.

In dem Fall der Fig. 6 sind die Erscheinungen wieder anders, da die Reaktion im Vierphasensystem $L_1 \rightarrow L_2 + L_3 + D$ ist.

Bei der Destillation der drei Phasen verschwindet also die Schicht L_1, und es bleiben immer die Schichten L_2 und L_3 in der Retorte zurück. Die zwei anderen Dreiphasensysteme: $L_1 + L_3 + D$ oder $L_1 + L_2 + D$ sind also bei der Destillation der drei Schichten nicht zu erhalten. Umgekehrt, wenn man eins dieser Dreiphasensysteme destilliert, so kann man daraus das Vierphasensystem erhalten.

Bei der Destillation dieser Schichten kann man also drei Hauptfälle unterscheiden, welche man auf folgende Weise schematisch angeben kann:

$$L_1 + L_2 + L_3 + D \rightarrow \begin{cases} L_1 + L_2 + D \\ L_1 + L_3 + D \\ L_2 + L_3 + D \end{cases} \quad \text{(Fig. 4)}$$

$$L_2 + L_3 + D \rightarrow L_1 + L_2 + L_3 + D \rightarrow \begin{cases} L_1 + L_2 + D \\ L_1 + L_3 + D \end{cases} \quad \text{(Fig. 5)}$$

$$\left.\begin{matrix} L_1 + L_2 + D \\ L_1 + L_3 + D \end{matrix}\right\} \rightarrow L_1 + L_2 + L_3 + D \rightarrow L_2 + L_3 + D. \quad \text{(Fig. 6)}$$

Die Pfeilchen geben die Richtung an, in welcher die Systeme bei der Destillation nacheinander auftreten können. Im Fall der Fig. 4 ersieht man also, dass aus dem Vierphasensystem bei der Destillation eines der drei Dreiphasensysteme entsteht.

In dem Fall der Fig. 5 kann man von dem Dreiphasensystem $L_2 + L_3 + D$ ausgehen. Bei der Destillation nimmt der Dampfdruck fortwährend ab, bis die dritte Schicht erscheint, und also das Vierphasensystem auftritt. Solange die drei Schichten in der Retorte vorhanden sind, bleibt der Druck konstant; endlich verschwindet eine Schicht, und bildet sich eins der Systeme $L_1 + L_2 + D$ oder $L_1 + L_3 + D$, und der Dampfdruck nimmt wieder ab.

In dem Fall der Fig. 6 kann man aus dem System: $L_1 + L_2 + D$ oder aus: $L_1 + L_3 + D$ bei Destillation, wobei der Dampfdruck abnimmt, das Vierphasensystem erhalten. Solange die drei Schichten in der Retorte vorhanden sind, bleibt der Dampfdruck konstant. Endlich entsteht das Dreiphasensystem: $L_2 + L_3 + D$, und der Dampfdruck nimmt wieder ab.

Im allgemeinen bildet sich also bei der Destillation eines Vierphasensystems ein Dreiphasensystem; aus dem Dreiphasensystem kann sich weiter ein Zweiphasensystem, nämlich $L + D$ bilden, und der Rückstand L dieses Systems verschiebt seine Zusammensetzung einer

Rückstandsdestillationskurve entlang, welche sich wieder, wie früher gesehen, einem Destillationspunkt asymptotisch nähert.

IV. Einfluss von Fremdkörpern auf den Dampfdruck oder Siedepunkt binärer Gemische.

A. Homogene Gemische.

Wir werden jetzt untersuchen, welchen Einfluss der Zusatz einer dritten Komponente auf den Dampfdruck bei konstanter Temperatur oder auf die Siedetemperatur bei konstantem Druck hat.

Sei die Zusammensetzung der Flüssigkeit:

1 Mol A x_1 Mol B und y_1 Mol C

und diejenige des Dampfes:

1 Mol A x Mol B und y Mol C.

Nennen wir wieder das thermodynamische Potential, die Entropie und das Volum einer Menge Flüssigkeit, welche 1 Mol A enthält, ζ_1, η_1 V_1 und einer 1 Mol A enthaltenen Menge Dampf, ζ, η und V.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind also:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1$$
$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 - y_1\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1. \tag{1}$$

Wir werden uns jetzt fragen, wie bei einer bestimmten Flüssigkeit, welche auf 1 Mol A x_1 Mol B enthält, der Druck sich ändern wird, wenn man wechselnde Menge der Komponente C hinzufügt. Wir müssen also in den Gleichungen (1) x_1 als konstant betrachten; y_1 ist jedoch eine Variable, da wir die Menge der hinzugefügten Komponente fortwährend ändern wollen. Da der Dampf natürlich seine Zusammensetzung auch ändern wird bei Hinzusatz von C an der Flüssigkeit, so müssen wir x und y auch als Variable betrachten.

Differenzieren wir die Gleichungen (1) also nach y_1, x, y und P, so erhalten wir:

$$r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dP = s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dP, \tag{2}$$

$$s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dP = t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP, \tag{3}$$

$$-(rx + sy)\, dx - (sx + ty)\, dy + \left(V - x\frac{\partial V}{\partial x} - y\frac{\partial V}{\partial V}\right) dP =$$
$$= -(s_1 x_1 + t_1 y_1)\, dy_1 + \left(V_1 - x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right) dP. \tag{4}$$

Addieren wir diese Gleichungen, nachdem wir (2) mit x und (3) mit y multipliziert haben, so erhalten wir:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)}{V_{1.0}}, \tag{5}$$

worin: $$V_{1.0} = V_1 - V + (x - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}$$

und also negativ. Gleichung (5) giebt also die Änderung des Dampfdrucks der Flüssigkeit an, wenn man die Menge der dritten Komponente ändert. Fragen wir uns erst, in welchen Fällen ein Maximum oder Minimum des Dampfdrucks auftreten wird. Es muss dann $\frac{dP}{dy_1} = 0$ werden, oder wie aus (5) folgt:

$$s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y) = 0. \tag{6}$$

Es kann dieser Gleichung genügt werden, wenn $x_1 = x$ und $y_1 = y$, also wenn Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung erhalten. Es giebt jedoch noch einen ganz anderen Fall.

Wir fanden nämlich früher für die Gleichung einer Verdampfungskurve bei konstanter Temperatur und konstantem Druck:

$$[r_1(x_1 - x) + s_1(y_1 - y)]\,dx + [s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)]\,dy = 0. \tag{7}$$

Hieraus folgt in Hinsicht auf (6):

$$\frac{dy}{dx} = \infty. \tag{8}$$

Dies bedeutet das Folgende. Wenn wir einer binären Flüssigkeit eine immer grössere Menge einer dritten Komponente hinzufügen, so durchläuft der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Flüssigkeit angiebt, eine Gerade. Wenn diese Gerade eine Verdampfungskurve berührt, so ist der Druck, welcher zu dieser Kurve gehört, der Maximum- oder Minimumdruck, welchen man erreicht, wenn man einer binären Lösung eine dritte Komponente hinzufügt.

Betrachten wir jetzt den Fall, dass man einer binären Lösung eine ganz kleine Menge einer dritten Komponente hinzufügt. Es werden also in (5) y_1 und y unendlich klein, während x_1 und x endlich bleiben. Wir müssen weiter für s_1 und t_1 die Werte nehmen, welche sie für unendlich kleine y_1 erhalten.

Setzen wir für den Wert von ζ_1 nur einfach:

$$\zeta_1 = RT(\chi_1 + x_1 \log x_1 + y_1 \log y_1), \tag{9}$$

worin χ_1 wieder eine Funktion, welche für $x_1 = 0$ oder $y_1 = 0$ nichts Besonderes hat. Wir erhalten:

$$s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1} = RT \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}, \tag{10}$$

$$t_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1{}^2} = RT \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial y_1{}^2} + \frac{RT}{y_1}. \tag{11}$$

Es bleiben $\frac{\partial^2 X_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ und $\frac{\partial^2 X_1}{\partial y_1{}^2}$ für $y_1 = 0$ endlich, so dass:

$$y_1 t_1 = RT y_1 \frac{\partial^2 X_1}{\partial y_1{}^2} + RT \tag{12}$$

sich für unendlich kleine Werte von y_1 zu RT nähert.

Setzen wir diese Werte von s_1 und t_1 in (5), so erhalten wir:

$$\frac{dP}{dy_1} = \left(\frac{y}{y_1} - 1\right)\frac{RT}{\Delta V} + (x - x_1)\frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}, \tag{13}$$

worin $\Delta V = - V_{1.0} = - V_1 + V - (x - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}$, also eine positive Grösse. (Das Glied $(y - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}$ verschwindet nämlich für unendlich kleine Werte von y und y_1.

Den Wert von $\frac{dP}{dy_1}$ habe ich in zwei Teile gespalten. Betrachten wir erst das erste Glied, nämlich:

$$\left(\frac{y}{y_1} - 1\right)\frac{RT}{\Delta V}. \tag{14}$$

Die Konzentration der neuen Komponente wird in der Dampfphase durch y und in der Flüssigkeit durch y_1 angegeben. Es kann also $\frac{y}{y_1}$ grösser wie kleiner sein als 1, woraus folgt, dass (14) positiv und negativ sein kann.

Denken wir uns einmal, dass in (13) an der rechten Seite das zweite Glied verschwindet, so würde man nur einfach haben:

$$\frac{dP}{dy_1} = \left(\frac{y}{y_1} - 1\right)\frac{RT}{\Delta V}. \tag{15}$$

Dies ist eine bekannte Formel, welche gilt, wenn man einem reinen Stoff eine neue Komponente hinzufügt, und welche bedeutet:

„Der Dampfdruck eines reinen Stoffes wird durch Zusatz einer neuen Komponente erniedrigt oder erhöht, je nachdem sie mehr in der Flüssigkeit oder mehr in dem Dampf auftritt.“

Für binäre Gemische hat man jedoch (13), und es kann vorkommen, dass das zweite Glied der Gleichung (13) nicht allein einen ganz anderen Wert, sondern auch ein anderes Zeichen hat, wie (15).

Der Satz, welcher für die Änderung des Dampfdruckes eines reinen Stoffes bei Hinzufügung einer neuen Komponente gilt, gilt also nicht

mehr bei Hinzufügung einer neuen Komponente an einem binären Gemische, und wir erhalten:

„Die Dampfdruckserhöhung oder -erniedrigung eines binären Gemisches bei Zusatz einer dritten Komponente ist nicht allein abhängig von der Verteilung dieser zwischen Flüssigkeit und Dampf. So kann z. B. Dampfdruckerhöhung auftreten, wenn man, nach Analogie bei reinen Stoffen, aus der Verteilung der hinzugefügten neuen Komponente zwischen Flüssigkeit und Dampt Dampfdruckerniedrigung erwarten würde.

Nur in einem einzigen Falle hat man eine vollkommene Analogie. Dies ist nämlich der Fall, wenn $x_1 = x$, so dass (13) in (15) übergeht. Wenn jedoch $x_1 = x$, so hat der Dampf des binären Gemisches dieselbe Zusammensetzung wie das Gemisch, und der Dampfdruck ist ein Maximum oder Minimum. Wir erhalten also:

„Binäre Gemische mit einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes verhalten sich bei Zusatz von Fremdkörpern wie ein reiner Stoff."

Betrachten wir einen Fall, welchen ich später noch ausführlicher betrachten werde, nämlich die Dampfdrucke in Gemischen von Wasser, Aceton und Phenol. Das Experiment hat, wie ich später mitteilen will, gezeigt, dass Hinzufügung von Phenol zu reinem Wasser den Dampfdruck erhöht; dass jedoch Dampfdruckerniedrigung stattfindet, wenn man Phenol hinzufügt zu Wasser — Acetongemischen, deren Acetongehalt einen bestimmten Gehalt überschreitet.

Geben wir die Zusammensetzung der Lösung an durch 1 Mol Wasser, x_1 Mol Aceton und y_1 Mol Phenol und die Zusammensetzung des Dampfes durch 1 Mol Wasser, x Mol Aceton und y Mol Phenol. Nehmen wir erst den Fall, dass man Phenol zu reinem Wasser hinzufügt. Es ist also $x_1 = x = 0$ zu setzen, und (13) geht in (15) über. Nun ist, wie die Analyse gelehrt hat, $y > y_1$, nämlich die Konzentration an Phenol ist in dem Dampf grösser als in der Lösung. Es ist also nach (15):

$$\frac{dP}{dy_1} > 0,$$

und der Dampfdruck nimmt bei Phenolzusatz zu. Nehmen wir jetzt ein Wasser — Acetongemisch, das nur noch sehr wenig Aceton enthält, so dass x_1 und also auch x sehr klein ist. Nun ist $x > x_1$, da die Konzentration an Aceton in dem Dampf grösser ist als in der Lösung. Obwohl wir also das Zeichen von $x - x_1$ kennen, so ist das von $(x - x_1)\frac{RT}{\Delta V}\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ jedoch noch unbekannt, und dieses kann sowohl

noch positiv wie negativ sein, je nach dem Zeichen von $\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$. Nehmen wir an, dass dieses Zeichen negativ ist, so besteht das zweite Glied von (13) aus einem positiven und einem negativen Glied. Es kann also der Fall eintreten, dass für einen bestimmten Wert von x_1, also bei einem bestimmten Acetongehalt der Lösung, $\frac{dP}{dy_1} = 0$ wird. Der Dampfdruck wird sich also bei Zusatz von Phenol nicht ändern.

Bei noch grösserem Werte von x_1, also bei grösserem Acetongehalt der Lösung, wird das zweite Glied also $\frac{dP}{dy_1} < 0$; der Dampfdruck nimmt also bei Phenolzusatz ab.

Dieses ist in Übereinstimmung mit den gefundenen Resultaten.

Betrachten wir jetzt den Fall, dass die neue hinzugefügte Komponente nicht in dem Dampf auftritt. Wir müssen dann in (13) $y = 0$ setzen und erhalten also:

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\varDelta V} + (x - x_1)\frac{RT}{\varDelta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{16}$$

Nehmen wir erst an, dass wir eine Komponente einem reinen Stoff hinzufügen; wir müssen dann $x_1 = x = 0$ setzen und erhalten:

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\varDelta V}, \tag{17}$$

nämlich den bekannten Satz:

„Setzt man einem reinen Stoff eine neue Komponente, welche nicht in dem Dampf auftritt, hinzu, so nimmt der Dampfdruck ab."

Im allgemeinen wird das zweite Glied von (16) jedoch nicht negativ sein; es kann auch positiv werden. Man erhält also:

„Wenn man einem binären Gemisch eine neue Komponente, welche nicht im Dampf auftritt, hinzufügt, so kann sowohl Dampfdruckerhöhung wie -erniedrigung auftreten."

Wenn man jedoch ein binäres Gemisch hat, für welches $x = x_1$, so erhält man wieder (17), so dass folgt:

„Wenn man einem binären Gemisch mit Maximum- oder Minimumdampfdruck eine neue Komponente hinzufügt, so verhält sich dieses wie ein reiner Stoff."

Wir haben bis jetzt noch angenommen, dass die zwei Komponenten des binären Gemisches beide im Dampf auftreten. Nehmen wir jetzt an, dass der Dampf nur eine Komponente enthält, und setzen wir also $x = 0$. Setzen wir also $x = 0$ und $y = 0$, so erhält man aus (13):

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\Delta V} - x_1 \frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \qquad (18)$$

Wenn jetzt $\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ einen genügend grossen negativen Wert erhält, so würde $\frac{dP}{dy_1}$ auch positiv werden können, so dass wieder Dampfdruckerhöhung auftreten könnte.

Im allgemeinen schliessen wir also:

„Die Sätze, welche für die Dampfdruckänderung eines reinen Stoffes bei Zusatz eines Fremdkörpers gelten, gelten nicht mehr, wenn man statt des reinen Stoffes ein binäres Gemisch nimmt. Binäre Gemische mit Maximum- oder Minimumdampfdruck verhalten sich jedoch wie reine Stoffe.“

Im vorigen haben wir angenommen, dass die Temperatur konstant gehalten wird. Betrachten wir jetzt den Druck als konstant und fragen uns also, welchen Einfluss der Zusatz eines Fremdkörpers auf den Siedepunkt eines binären Gemisches hat.

In den drei Gleichungen (1) muss man also y_1, x, y und T als Variable betrachten; man erhält:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)}{-\eta_{1\cdot 0}}, \qquad (19)$$

worin: $-\eta_{1\cdot 0} = -\eta_1 + \eta + (x_1 - x)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} + (y_1 - y)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ und also positiv. Nennen wir die Wärme, welche bei dieser Reaktion hinzugefügt werden muss, ΔQ, so erhalten wir:

$$-\eta_{1\cdot 0} = \frac{\Delta Q}{T},$$

und setzen wir wieder für s_1 und t_1 die Werte, welche aus (9) abgeleitet sind, so erhält man:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q}\left(1 - \frac{y}{y_1}\right) + \frac{RT^2}{\Delta Q}(x_1 - x)\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}, \qquad (20)$$

welche die Änderung der Siedetemperatur angiebt, wenn man einem binären Gemisch eine kleine Menge eines Fremdkörpers zusetzt.

Nimmt man statt des binären Gemisches einen reinen Stoff, so muss man $x_1 = x = 0$ setzen, und man erhält die bekannte Formel:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q}\left(1 - \frac{y}{y_1}\right). \qquad (21)$$

Man sieht wieder, dass es von dem Wert des zweiten Gliedes an

der rechten Seite von (20) abhängig ist, ob $\frac{dT}{dy_1}$ positiv oder negativ ist, so dass wir im allgemeinen wieder schliessen:

„Die Sätze, welche für die Siedepunktsänderung eines reinen Stoffes bei Zusatz von Fremdkörpern gelten, gelten nicht mehr, wenn man statt des reinen Stoffes ein binäres Gemisch nimmt. Ein binäres Gemisch mit Maximum- oder Minimumsiedepunkt verhält sich jedoch wie ein reiner Stoff."

Von den verschiedenen Fällen will ich einen einzigen noch etwas näher betrachten. Setzen wir reinem Wasser etwas Na_2CO_3 hinzu, so wird man „Siedepunktserhöhung" erhalten. Dieses ist in Übereinstimmung mit (21). Setzen wir nämlich, da Na_2CO_3 nicht im Dampf auftritt, in (21) $y = 0$ so folgt:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\varDelta Q}, \tag{22}$$

welche bedeutet, dass bei Hinzufügung von Na_2CO_3 zu reinem Wasser die Siedetemperatur erhöht wird. Fügt man Na_2CO_3 zu reinem Alkohol, so wird man auch Siedepunktserhöhung erhalten, da (22) noch gilt.

Was wird jedoch geschehen, wenn man Na_2CO_3 einem Gemisch von Wasser und Alkohol hinzusetzt? Es gilt jetzt (22) nicht mehr, und wir müssen in (20) $y = 0$ setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\varDelta Q} + \frac{RT^2}{\varDelta Q}(x_1 - x)\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{23}$$

Es ist jetzt $x > x_1$, nämlich es ist die Konzentration des Alkohols in dem Dampf grösser als in der Flüssigkeit. Es ist als $x_1 - x$ negativ. Wenn nun $\frac{\partial^2 X_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ einen genügend grossen positiven Wert hat, so wird $\frac{dT}{dy_1}$ negativ werden.

Dieses ist denn auch wirklich der Fall, und Na_2CO_3 giebt in Wasser — Alkoholgemischen, deren Alkoholgehalt einen bestimmten Wert (nämlich $\pm 2\,\%$) überschreitet, nicht Siedepunktserhöhung, sondern „Siedepunktserniedrigung".

Herr Ketner[1]) hat dieses Beispiel in unserem Laboratorium untersucht.

B. Heterogene Gemische.

Wir werden jetzt untersuchen, welchen Einfluss Zusatz einer neuen Komponente auf den Siedepunkt oder Dampfdruck eines binären Gemisches hat, wenn dieses nicht homogen ist, sondern sich in zwei Schichten trennt.

[1]) Dissertation Leiden 1901.

Denken wir uns z. B., dass wir zwei Schichten von Wasser und Phenol haben, welche also unterhalb 68° noch bestehen können. Setzen wir eine dritte Komponente, z. B. Aceton hinzu, so wird bei konstanter Temperatur der Dampfdruck und bei konstantem Druck der Siedepunkt sich ändern. Jede der zwei Schichten und auch der Dampf enthält die drei Stoffe, und wir werden im allgemeinen die Zusammensetzung der einen Schicht

1 Mol A x_1 Mol B und y_1 Mol C

diejenige der anderen

1 Mol A x_2 Mol B und y_2 Mol C

und die Zusammensetzung des Dampfes

1 Mol A x Mol B und y Mol C

setzen.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind jetzt:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2,$$

$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2. \tag{24}$$

Halten wir die Temperatur konstant, so muss man in (24) x, x_1, x_2, y, y_1, y_2 und P als Variable betrachten. Man erhält:

$$r_1 dx_1 + s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dP = r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dP, \tag{25}$$

$$s_1 dx_1 + t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP = s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dP, \tag{26}$$

$$-(r_1 x_1 + s_1 y_1)\, dx_1 - (s_1 x_1 + t_1 y_1) dy_1 + \left(V_1 - x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right) dP =$$

$$= -(rx + sy)\, dx - (sx + ty)\, dy + \left(V - x\frac{\partial V}{\partial x} - y\frac{\partial V}{\partial y}\right) dP \tag{27}$$

und noch drei ähnliche Gleichungen, welche man erhält, wenn man den Buchstaben ohne Index den Index 2 hinzufügt.

Aus (25), (26) und (27) leiten wir ab:

$$[r_1(x-x_1) + s_1(y-y_1)]dx_1 + [s_1(x-x_1) + t_1(y-y_1)]dy_1 = -V_{1.0}\, dP \tag{28}$$

und aus den drei anderen Gleichungen:

$$[r_1(x_2-x_1) + s_1(y_2-y_1)]dx_1 + [s_1(x_2-x_1) + t_1(y_2-y_1)]dy_1 = -V_{1.2}\, dP, \tag{29}$$

worin $V_{1.0}$ und $V_{1.2}$ ihre bekannten Werte haben. Nehmen wir an, dass die neue Komponente nur noch in sehr kleiner Menge hinzugefügt ist, so dass y_1, y_2 und y sich der Null nähern, während $y_1 t_1$ sich der Grenze RT nähert (siehe 12). Aus (28) und (29) erhält man in

diesem Falle:

$$r_1(x-x_1)dx_1+\left[s_1(x-x_1)+\frac{RT}{y_1}(y-y_1)\right]dy_1=\left[-V_1+V-(x-x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right]dP,$$

$$r_1(x_2-x_1)dx_1+\left[s_1(x_2-x_1)+\frac{RT}{y_1}(y_2-y_1)\right]dy_1=\left[-V_1+V_2-(x_2-x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right]dP.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{dP}{dy_1}=\frac{RT}{y_1}\cdot\frac{(x_2-x_1)y+(x-x_2)y_1+(x_1-x)y_2}{(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2}. \tag{30}$$

Diese Gleichung giebt die Druckänderung an, wenn man bei konstanter Temperatur einem aus zwei Schichten bestehenden binären Gemisch eine dritte Komponente hinzusetzt.

Betrachten wir erst den Nenner von (30). Nehmen wir hier wie im folgenden an $x_2 > x_1$. Wenn die beiden Schichten die dritte Komponente noch nicht enthalten, so kann man zwischen diesen beiden Schichten L_1 und L_2 und den Dampf D eine Reaktion haben wie:

$$(x_1-x)L_1+(x-x_1)L_2=(x_2-x_1)D. \tag{31}$$

Der Nenner von (30) giebt die Volumzunahme bei dieser Reaktion an und ist also positiv. Nach (31) wird aus den beiden Schichten Dampf gebildet. Man kann nun zwei Fälle unterscheiden. Der Dampf kann nämlich eine solche Zusammensetzung haben, dass er aus den beiden Schichten gebildet werden kann, also $x_2 > x > x_1$. Man muss also, um Dampf zu bilden, die beiden Schichten in einem bestimmten Verhältnis zu einander fügen. Es kann jedoch auch sein, dass der Dampf eine andere Zusammensetzung hat, also $x > x_2 > x_1$ oder $x_2 > x_1 > x$; es wird also nebst dem Dampf noch eine der Schichten aus der anderen Schicht gebildet. Will man in diesem Fall also auch aus den beiden Schichten ein Gemisch mit derselben Zusammensetzung wie der Dampf bilden, so muss man sie auch in einem bestimmten Verhältnis zu einander fügen, wobei jedoch die Menge einer dieser Schichten negativ genommen werden muss.

Ich werde im folgenden ein Gemenge der zwei Schichten, in solchem Verhältnis genommen, dass es dieselbe Zusammensetzung wie der Dampf hat, das „reduzierte Gemisch" nennen.

Der Nenner von (30) giebt also die Volumzunahme an, wenn (x_2-x_1) Mengen des reduzierten Gemisches verdampfen. Betrachten wir jetzt den Zähler. $(x_2-x_1)y$ giebt die Menge der dritten Komponente in (x_2-x_1) Mengen des Dampfes an; $(x_2-x)y_1+(x-x_1)y_2$ die Menge der dritten Komponente in (x_2-x_1) Mengen des reduzierten Gemisches. Der Zähler wird also positiv sein, wenn die neue Komponente mehr in dem Dampf als in dem reduzierten Gemisch auftritt.

Wir schliessen also:

„Setzt man bei konstanter Temperatur einem aus zwei Schichten bestehenden binären Gemisch eine dritte Komponente hinzu, so wird der Dampfdruck erhöht, wenn die Konzentration der neuen Komponente in dem Dampf grösser ist als im reduzierten Gemisch, und erniedrigt, wenn seine Konzentration in dem Dampf kleiner ist als im reduzierten Gemisch."

Man erkennt die vollkommene Analogie zwischen dem vorigen Satz und den für reine Stoffe, wenn man „reduziertes Gemisch" durch Flüssigkeit zersetzt.

Nennen wir die Konzentration der neuen Komponente im Dampf c_d und im reduzierten Gemisch c_l; nennen wir weiter die Volumzunahme, wenn eine Menge des reduziertes Gemisches, welche 1 Mol. A enthält, in Dampf übergeht, ΔV, so kann man für (30) schreiben:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{RT}{y_1} \frac{c_d - c_l}{\Delta V},$$

worin also: $(x_2 - x_1)c_l = (x_2 - x)y_1 + (x - x_1)y_2$.

Es ist c_d natürlich immer positiv, aus dem Wert von c_l folgt jedoch, dass dieser auch negativ sein kann. Man kann dabei zwei Fälle unterscheiden:

1. Der Dampf hat eine solche Zusammensetzung, dass er aus den beiden flüssigen Schichten zusammengesetzt werden kann. Es ist also $x_2 > x > x_1$, wobei wir, wie auch im vorigen, annehmen, dass x_2 grösser ist als x_1. Es sind also: $x_2 - x_1$, $x_2 - x$ und $x - x_1$ positiv, woraus folgt, dass c_l auch positiv ist.

2. Der Dampf hat eine solche Zusammensetzung, dass er und eine der Schichten aus der anderen Schicht gebildet werden kann. Man hat also entweder $x_2 > x_1 > x$ oder $x > x_2 > x_1$, so dass c_l auch negativ sein kann.

Man hat also: Die reduzierte Löslichkeit der neuen Komponente ist immer positiv, wenn der Dampf aus den beiden Schichten zusammengesetzt werden kann. Im anderen Fall kann die reduzierte Löslichkeit auch negativ sein.

Nehmen wir als Beispiel das binäre Gemisch von Wasser und Phenol, das unterhalb 68° aus zwei Schichten bestehen kann. Der Dampf hat, wie ich früher gezeigt habe, eine solche Zusammensetzung, dass die wässerige Schicht sich in Dampf und die phenolreichere Schicht trennen kann. Bei Hinzufügung von einer neuen Komponente kann die reduzierte Löslichkeit also negativ werden. Bei Hinzufügung von Aceton ist dies jedoch nicht der Fall, und c_l hat, wie ich später zeigen

werde, einen positiven Wert, jedoch so, dass $c_d > c_c$. Aus (31) folgt also, dass bei Zusatz von Aceton der Dampfdruck zunehmen muss, wie ich es auch experimentell gefunden habe.

Nehmen wir den Fall, dass die neue Komponente nicht im Dampf auftritt. Da c_d also Null ist, so erfolgt aus (31) für diesen Fall:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{RT}{y_1} \cdot \frac{-c_l}{\Delta V}. \tag{32}$$

Man kann nun zwei Fälle unterscheiden, nämlich wenn c_l positiv ist, so wird der Dampfdruck nach (32) abnehmen; ist c_l jedoch negativ, so nimmt der Dampfdruck zu. Man hat also:

„Setzt man bei konstanter Temperatur einem aus zwei Schichten bestehenden binären Gemisch eine dritte Komponente hinzu, welche nicht im Dampf auftritt, so wird der Dampfdruck abnehmen, wenn der Dampf eine solche Zusammensetzung hat, dass er aus den beiden Schichten entstehen kann; hat der Dampf jedoch eine andere Zusammensetzung, so kann der Dampfdruck auch erhöht werden.“

Betrachten wir jetzt, was geschehen wird, wenn man den Druck konstant hält und also den Siedepunkt ändert.

Statt der Gleichungen (28) und (29) leiten wir jetzt aus (24) die beiden folgenden ab:

$$[r_1(x-x_1)+s_1(y-y_1)]dx_1+[s_1(x-x_1)+t_1(y-y_1)]dy_1=\eta_{1.0}\,dT, \tag{33}$$

$$[r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)]dx_1+[s_1(x_2-x_1)+t_1(y_2-y_1)]dy_1=\eta_{1.2}\,dT. \tag{34}$$

Nehmen wir an, die neue Komponente sei nur noch in sehr kleiner Menge hinzugefügt. Es nähern sich also y_1, y_2 und y der Null und $t_1 y_1$ sich der Grenze RT. Statt Gleichung (33) und (34) schreiben wir also:

$$r_1(x-x_1)dx_1+\left[s_1(x-x_1)+\frac{RT}{y_1}(y-y_1)\right]dy_1= \left[\eta_1-\eta+(x-x_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right]dT$$

$$r_1(x_2-x_1)dx_1+\left[s_1(x_2-x_1)+\frac{RT}{y_1}(y_2-y_1)\right]dy_1= \left[\eta_1-\eta_2+(x_2-x_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right]dT.$$

Hieraus leiten wir ab:

$$\frac{dT}{dy_1}=-\frac{RT}{y_1}\,\frac{(x_2-x_1)y+(x-x_2)y_1+(x_1-x)y_2}{(x_2-x_1)\eta+(x-x_2)\eta_1+(x_1-x)\eta_2}. \tag{35}$$

Wir geben dieser Formel wieder eine andere Gestalt, nämlich:

$$\frac{dT}{dy_1} = -\frac{RT^2}{y_1}\frac{c_d - c_l}{\Delta Q}, \tag{36}$$

worin c_d und c_l dasselbe bedeuten, wie in Gleichung (31), und worin ΔQ die Wärme angiebt, welche zugeführt werden muss, um das reduzierte Gemisch in Dampf umzuwandeln.

Aus (36) kann man ähnliche Folgerungen, wie aus (31) ableiten. Ich beschränke mich darum nur auf den Fall, dass der neue Stoff nicht im Dampf auftritt, so dass $c_d = 0$.

Aus Gleichung (36):

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{y_1}\cdot\frac{c_l}{\Delta Q}. \tag{37}$$

Hieraus leiten wir ab:

„Wenn man bei konstantem Druck einem aus zwei Schichten bestehenden binären Gemisch einen neuen Stoff hinzufügt, welcher nicht im Dampf auftritt, so wird der Siedepunkt erhöht, wenn der Dampf aus den beiden Schichten gebildet werden kann. Hat der Dampf jedoch eine andere Zusammensetzung, so kann auch Siedepunktserniedrigung eintreten.“

Diesen letzteren Fall, nämlich Siedepunktserniedrigung, wird man haben, wenn c_l negativ ist. Nun hat man:

$$(x_2 - x_1)c_l = (x_2 - x)y_1 + (x - x_1)y_2.$$

Nehmen wir als Beispiel die beiden Schichten im System: Wasser—Phenol. Sei die Zusammensetzung der wässerigen Schicht L_1: 1 Mol H_2O und x_1 Mol Phenol und die der phenolreicheren Schicht L_2: 1 Mol H_2O und x_2 Mol Phenol. Die Zusammensetzung des Dampfes ist, wie früher gezeigt, 1 Mol H_2O und x Mol Phenol, so dass $x_2 > x_1 > x$. Setzen wir jetzt:

$$(x_2 - x_1)c_l = (x_2 - x)y_1 - (x_1 - x)y_2,$$

worin $x_2 - x_1$, $x_2 - x$ und $x_1 - x$ positiv sind. Es folgt also, dass c_l negativ sein wird, wenn y_2 nur genügend gross ist. Aus dem Ausdruck folgt, dass y_2 grösser als y_1 sein muss, da $x_2 - x$ grösser als $x_1 - x$ ist. Im System Wasser—Phenol wird Hinzufügung einer neuen Komponente also nur dann Siedepunktserniedrigung zur Folge haben, wenn diese in der phenolreicheren Schicht sehr viel löslicher ist, als in der wässerigen Schicht.

Im allgemeinen kann man sagen:

„Wenn man bei konstantem Druck einem aus zwei Schichten bestehenden binären Gemisch einen neuen Stoff hinzufügt, welcher nicht

im Dampf auftritt, so wird nur allein dann Siedepunktserniedrigung eintreten können, wenn eine der Schichten (L_1) eine solche Zusammensetzung hat, dass aus ihr der Dampf nebst der anderen Schicht (L_2) gebildet werden kann, und wenn der neue Stoff in dieser letzteren Schicht (L_2) weit löslicher ist als in der anderen Schicht (L_1).

Wir müssen jetzt noch den Fall betrachten, dass von den beiden Komponenten des binären Gemisches nur eine im Dampf auftritt. Wir müssen dazu in den vorigen Formeln $x = 0$ setzen. Ich werde diese Fälle jedoch nicht näher betrachten, und der Leser wird leicht ableiten können, in welchen Fällen Siedepunktserhöhung oder Dampfdruckerniedrigung, und in welchen anderen Siedepunktserniedrigung oder Dampfdruckerhöhung eintreten wird. (Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorg. chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Traité de physique biologique, publié sous la direction de M. d'Arsonval, Chauveau, Gariel, Marey et Weiss. Tome I. VII + 1150 p. Paris, Masson & Cie. 1901.

Wenn auch das vorliegende Lehrbuch der biologischen Physik sich auf ein Gebiet bezieht, das der physikalischen Chemie fern zu liegen scheint, so möchte doch der Berichterstatter die Aufmerksamkeit der Leser auf diese vorzügliche Zusammenstellung physikalischer Gesetze und Methoden richten, welche zur Lösung des grossen Problems vom Leben angewendet worden sind und werden. Denn aus den vielfältigen Hilfsmitteln, welche die hochentwickelte biologische Technik besitzt, lässt sich auch für uns ausserordentlich viel lernen; ich erinnere nur an die vielversprechende, kaum begonnene selbstthätige Aufzeichnung chemischer Reaktionsverläufe in der Zeit.

Die Darstellung des Gebietes ist vorzüglich; haben sich doch die ersten Männer desselben, die Frankreich aufzuweisen hat, zur Führung des Werkes vereinigt. Der vorliegende erste Band umfasst folgende Abteilungen:

Messungsfehler von G. Weiss; Grundlagen der Mechanik von demselben; Eigenschaften der festen Körper von Gariel; Widerstand der Materialien, Architektur der Knochen von demselben; Architektur der Muskeln von G. Weiss; Prinzipien der graphischen Methode, die Muskelkontraktion von demselben; die Bewegung des Menschen von P. Richer; die Bewegung der Tiere von Marey; allgemeine Grundlagen der Hydrostatik und der Hydrodynamik von G. Weiss; Cardiographie von Wertheimer; Blutumlauf von E. Meyer; Plethysmographie von Hallion; Oberflächenspannung von Imbert; Löslichkeit und Imbibition von demselben; Filtration von Gariel; Osmose von Dastre; Eigenschaften der Gase von Tissot; Gasanalyse, Blutgase, physikalische Erscheinungen der Atmung von demselben; Wärmelehre von Weiss; Thermometrie von Gariel; Temperatur von Langlois; Kalorimetrie von Sigalas; Thermostaten von demselben; tierische Wärme von Laulanie; Arbeit und Nutzeffekt der Tiere von Gariel; Wärmeleitung, Wärmeschutz der Tiere von demselben; Einfluss der Druckes auf das Leben von Regnard und Portier; Einfluss der Luftbestandteile auf die Zellen von Charrin; Feuchtigkeit und Pflanzenleben, Wärme und Pflanzenleben, mechanische Wirkungen und Pflanzenleben von Mangin.

Es ist, wie man sieht, ein reiches Gebiet, welches hier Bearbeitung gefunden hat. Die Darstellung fast aller Abteilungen ist klar und frei von entbehrlicher Breite. Dass vorwiegend die französischen Forschungen in einem französisch geschriebenen Lehrbuche ihre Darstellung finden, sind wir allerdings ziemlich gewöhnt; doch ist auch der Nachteil bereits evident, den diese Praxis für den Anteil dieser hochbegabten Nation an der Gesamtforschung hat. Als Ausweis für die vielfachen Eigentümlichkeiten der in Frankreich geübten wissenschaftlichen Technik wird der Vergleich dieses vortrefflichen Werkes mit den deutschen und englischen ähnlichen Inhaltes auch für den von Interesse sein, der den Stil in der Wissenschaft zu beachten gelernt hat. *W. O.*

Berichtigung zu der Abhandlung: Otto Sackur, Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten 38, 129, Anm. [1].

Statt: Diese Zeitschr. lies: Zeitschr. f. anorg. Chemie.

Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung.

Von

J. D. van der Waals [1].

I.

Es soll als selbstverständlich vorausgesetzt werden, dass in der Ableitung der Zustandsgleichung die Moleküle bei allen Temperaturen und unter allen Drucken als invariable Systeme angenommen werden. Sobald daher eine Association zu mehr komplexen Systemen statthat, bei welcher die Zahl der Atomsysteme (Moleküle) sich ändert, gilt diese Zustandsgleichung nicht mehr. Aber auch falls die Systeme einer weniger durchgreifenden Änderung unterworfen sind, d. h. die Dimensionen der Moleküle unter verschiedenen Bedingungen sich ändern, so dürfen a und b nicht mehr als Konstante angesehen werden. Es ist bemerkenswert, dass gleich bei dem ersten Stoff, an welchem ich meine Zustandsgleichung prüfte (CO_2 nach Versuchen von Andrews) für b ein mit der Temperatur zunehmender Wert gefunden wurde, und dass der einzige Grund, weswegen ich diese Abweichung nicht in Rechnung gezogen habe, der war, dass die Art der Abhängigkeit des b von der Temperatur unbekannt ist.

Schon die Thatsache, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volum von Stoffen mit komplexen Molekülen nicht mit derjenigen von Stoffen mit einatomigen Molekülen übereinstimmt, zeigt, dass wir neben der Molekularbewegung noch innere Bewegung (Atombewegung) annehmen müssen. Ferner berechtigt die Thatsache, dass diese Atombewegung bei höheren Temperaturen heftiger ist, zu der Vermutung, dass die Moleküle bei höheren Temperaturen wirklich grösser sind als bei tieferen. Die Zustandsgleichung mit konstanten Werten für a und b kann daher für mehratomige Stoffe keine Geltung mehr haben. Eine Anwendung derselben auf Stoffe mit sehr komplexen Molekülen ist nur dann annäherungsweise gestattet, wenn wir annehmen, dass die inneren Kräfte, welche den Atomverband zusammenhalten, so gross sind,

[1] Übersetzt aus den Verhandlungen der Akademie der Wissensch. zu Amsterdam von C. Ernst.

dass die Ausdehnung der Moleküle in erster Annäherung vernachlässigt werden darf. Gerade wie eine Flüssigkeit bei niedriger Temperatur sich nur wenig ausdehnt, falls sie einem grossen inneren Druck unterworfen wird, so dürfen wir erwarten, dass auch die Ausdehnung eines Moleküls nur gering sein wird, da die Moleküle als Atomsysteme mit vielleicht sehr grossem inneren Druck angesehen werden dürfen.

Schon in einer früheren Abhandlung[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass wir die Moleküle selbst als veränderlich mit p und T betrachten müssen, und dass deshalb die Frage nach der Zustandsgleichung der Moleküle selbst auftritt. Dort schrieb ich: „Die Gleichung (f) kann als eine solche betrachtet werden, welche die Bedingungen für den stationären Zustand der Moleküle enthält.“ Auf dem dort angegebenen Wege habe ich seitdem eine Zustandsgleichung für die Moleküle abgeleitet. Aber da viele Fragen, die bei der Ableitung auftraten, nicht mit vollständiger Sicherheit entschieden werden konnten, und da es auf diesem Wege nicht möglich war, auf anderer Basis als der der Wahrscheinlichkeit die Beziehungen, welche zwischen der lebendigen Kraft der Atombewegung und der der Molekularbewegung bei verschiedenen Temperaturen besteht, festzustellen, ebenso wie weit dieses Verhältnis sich mit einer Änderung der Dichte verschiebt, so habe ich Umschau nach einem anderen Wege gehalten, um zu sehen, wie weit die Form der Gleichung, welche ich jetzt mitteilen werde, wenigstens angenähert gültig ist. Zunächst geschieht dies auf einem hauptsächlich thermodynamischen Weg, zweitens durch Anwendung der Theorie der cyklischen Bewegung.

Aus der Virialgleichung ergiebt sich loc. cit. für Stoffe mit komplexen Molekülen die Zustandsgleichung:

$$(p + N)(v - b) = \Sigma \tfrac{1}{3} m v_s^2.$$

Dagegen ist nach der dort befolgten Methode der Ableitung nicht notwendig anzunehmen, dass die Moleküle kugelförmig sind. Es zeigt sich nur, dass der Wert von b als Multiplum des Volums der Moleküle, die selbst in Bewegung sind, als variabel gedacht werden muss.

Für den Wert $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$, welcher durch $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p$ bestimmt sei, finden wir aus $p = \frac{RT}{v-b} - N$:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = N - T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v.$$

[1]) Proc Roy. Acad. Amsterdam, 29. Oktober 1898, 138.

Selbst wenn wir N als bekannte Funktion von v voraussetzen, so kann diese Gleichung doch nicht integriert werden, falls wir nicht wissen, auf welche Weise b von v abhängt. Wahrscheinlich hat ε folgende Form:

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v + P_b - T\left(\frac{dP_b}{dT}\right).$$

Denken wir uns einen Stoff mit unveränderlichen Molekülen und mit einem von T unabhängigen molekularen Druck, so finden wir: $\varepsilon = F(T) + P_v$, wo P_v eine solche Funktion von v ist, dass $N = \frac{dP_v}{dv}$.

Ist der Molekulardruck eine Funktion der Temperatur, so bekommen wir, wie nach den thermodynamischen Regeln immer der Fall ist, wenn die Kraft von T abhängt, auch das Glied $-T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v$, und daher $\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v$.

Sind auch die Moleküle variabel, und die sich gegenseitg anziehenden Atome von variabeln Abständen, so wird auch die Gesamtenergie mit der, welche die Atome im Molekularaggregat in Beziehung aufeinander haben, sich ändern. Sei P_b eine solche Funktion von b und T, dass $\left(\frac{dP}{db}\right)_T$, wie sich gleich zeigen wird, in naher Beziehung zu den die Moleküle zusammenhaltenden Kräften steht, dann werden zwei neue Glieder zu dem Werte von ε hinzutreten, wenigstens wenn wir uns die Kräfte auch mit der Temperatur veränderlich denken, und wir erhalten dann die oben angegebene Form von ε.

Leiten wir hieraus $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ ab, so ergiebt sich:

$$N - T\left(\frac{dN}{dT}\right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_T = \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T - T\frac{d^2P_v}{dTdv} + \left(\frac{dP_b}{db_T} - T\frac{d^2P_b}{dTdb}\right)\left(\frac{db}{dv}\right)_T.$$

Da nun P_v so gewählt wurde, dass $N = \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T$ ist, und folglich auch $T\left(\frac{dN}{dT}\right)_v = T\frac{d^2P_v}{dTdv}$, so lässt sich obige Gleichung vereinfachen zu:

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v = \left\{\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T - T\frac{d^2P_b}{dTdb}\right\}\left(\frac{db}{dv}\right)_T. \qquad (1)$$

Diese Gleichung giebt die Beziehung zwischen den partiellen Differentialquotienten von b nach v und T an, und ihr kann Genüge geleistet werden, wenn wir $b - b_0 = f\left(\frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT}\right)$ setzen, wo $C = \left(\frac{dP}{db}\right)_T$ ist.

Aus $b - b_0 = f\left(\frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT}\right)$ leiten wir ab:

$$\left(\frac{db}{dT}\right)_v \left\{1 - f'\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{db}\right)_T}{RT}\right]\right\} = f'\left\{\frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_b}{RT} - \frac{C}{RT^2}\right\},$$

und: $$\left(\frac{db}{dv}\right)_T \left\{1 - f'\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{db}\right)_T}{RT}\right]\right\} = f'\left\{-\frac{1}{(v-b)^2}\right\},$$

oder: $$\left(\frac{db}{dT}\right)_v \frac{1}{(v-b)^2} = \left(\frac{db}{dv}\right)_T \left\{\frac{C}{RT^2} - \frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_b}{RT}\right\},$$

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v = \left\{C - T\left(\frac{dC}{dT}\right)_b\right\}\left(\frac{db}{dv}\right)_T.$$

Ist $C = \left(\frac{dP_b}{db}\right)_T$, so wird der Gleichung (1) genügt.

So kann die folgende Formel eine Auflösung von (1) sein:

$$b - b_0 = \frac{\gamma RT}{\frac{RT}{v-b} + C}.$$

oder: $$b - b_0 = \frac{\gamma RT}{p + N + C} = \frac{\gamma RT}{p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T + \left(\frac{dP_b}{db}\right)_T}. \tag{2}$$

Gleichung (2) kann aus der Virialgleichung unter der Annahme abgeleitet werden, dass bei gegebener Temperatur das Verhältnis zwischen der lebendigen Kraft der Atombewegung und derjenigen der Molekularbewegung von der Dichte des Stoffes unabhängig ist. Es mag für alle Temperaturen durch den konstanten Wert γ bezeichnet werden. Die Grösse b_0 in Gleichung (2) stellt den Wert von b dar, falls $T = 0$ ist, oder bei unendlich grossem Druck, und soll das Grenzvolum des Moleküls heissen. Es wird deshalb in naher Beziehung stehen zu dem Volum der Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist.

Ich habe jedoch den Weg, auf welchem ich Gleichung (2) aus der Virialgleichung abgeleitet habe, nicht als vollständig exakt angesehen, und namentlich schien mir die Konstanz von γ zweifelhaft. Wie das Resultat der thermodynamischen Ableitung zeigt, ist die angegebene Form (2) eine wahrscheinliche, aber es bleibt fraglich, ob nicht auch andere Formen als die angeführte der partiellen Differentialgleichung (1) genügen können, — wobei die Frage, ob die gewählte Form von (2) die allgemeinste ist, vorläufig ausser Acht gelassen werden soll.

Diese Überlegungen haben mich veranlasst, zu untersuchen, was

aus der Theorie der cyklischen Bewegung zur Lösung dieser Fragen gewonnen werden kann.

Betrachten wir ein Gas bei gegebener Temperatur und gegebenem Volum als ein sich in cyklischer Bewegung[1]) befindliches System.

Nehmen wir als ersten Fall ein aus materiellen Punkten bestehendes Gas, das aber immer, wie auch in den folgenden Fällen, ein statistisches sein soll, so dass alle Geschwindigkeiten zu jeder Zeit in jedem Punkt nach allen Richtungen ganz gleich sind.

Sei die langsam sich ändernde Koordinate das Volum; als die sich schnell ändernde Koordinate wählen wir den Differentialquotienten der Anzahl der Stösse, welche eine beliebig gelegte, für den Stoff undurchdringliche Flächeneinheit erfährt, an der Zeiteinheit. Wir bezeichnen diese Zahl mit $\dot{s}$. Die Geschwindigkeit der materiellen Punkte sei unter proportional $\dot{s}$ und einer linearen Dimension des Volums, und die gesamte lebendige Kraft wird demnach ausgedrückt durch:

$$L = A v^{2/3} \dot{s}^2.$$

Wir erhalten dieselbe Form, wenn wir uns denken, wie schon Clausius that, dass die Teilchen geschlossene Bahnen beschreiben, deren lineare Dimensionen proportional $\sqrt[3]{v}$ sind, und wenn wir uns ferner als Funktion der sich schnell ändernden Koordinate eine Grösse denken, die umgekehrt proportional der Umlaufszeit ist.

Die Vorstellung, dass $\dot{s}$ die Anzahl der Stösse gegen eine bestimmte Fläche darstellt, ist sehr analog dem Wege, auf welchem Maxwell die cyklische Bewegung auf das Verhalten von zwei Strömen anwendet. In diesem Falle würde s die Anzahl der Teilchen angeben, welche von einem Anfangsmoment ab gezählt die Fläche berührt haben, oder wenn wir wollen, welche die Fläche passiert haben.

Wenn wir aus der gegebenen Gleichung für L die Kraft ableiten, welche den stationären Zustand des Systems in dem gegebenen Volum bedingt, so erhalten wir $p = \frac{dL}{dv} = {}^2/_3 A v^{-1/3} \dot{s}^2$ oder $pv = {}^2/_3 L$, die bekannte Beziehung, die gewöhnlich in der Form $pv = \Sigma\, {}^1/_3\, mn V^2$ angegeben wird.

Nehmen wir zweitens den Fall, dass die Teilchen eine nicht zu vernachlässigende Dimension haben, und dass gleichzeitig neben dem Druck innere Kräfte vorhanden sind, so haben die Dimensionen der ähnlichen Bahnen das Verhältnis $(v-b)^{1/3}$, und wir erhalten daher die Beziehung $L = A(v-b)^{2/3} \dot{s}^2$.

[1]) Betreffs der Theorie der cyklischen Bewegung siehe: H. v. Helmholtz, Kroneckers Journal **97**, 111 und 317; L. Boltzmann, ebendas. **98**, 68.

folglich: $$p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right) = \frac{dL}{dv} = {}^2/_3 A (v-b)^{-1/_3} \dot{s}^2$$

oder: $$\left\{p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right)\right\}(v-b) = {}^2/_3 L.$$

Der Fall, dass auch P_v eine Funktion der Temperatur ist, kann im eigentlichen Sinne des Wortes nicht nach der Theorie der cyklischen Bewegung behandelt werden, wenigstens nicht so weit diese bis jetzt ausgearbeitet ist, aber er könnte auch nicht zu einem anderen Resultat führen.

Für $\frac{dL}{db}$ finden wir $-\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)$; d. h. die Moleküle müssen eine ebenso grosse Kraft in entgegengesetzter Richtung ausüben, wie die, welche im stationären System auf sie ausgeübt wird.

Setzen wir nun den Fall, dass die Moleküle selbst komplexe Systeme bilden, so ist die zunächst sich darbietende Frage die, ob die Atombewegungen die Bedingungen, welche an ein cyklisches System gestellt werden müssen, erfüllen. Denken wir uns, dass jedes der Atome eine geschlossene Bahn um das Gravitationszentrum beschreibt, so können wir die Anzahl der Male, welche ein Atom durch einen bestimmten Punkt seiner Bahn passiert, wieder als die Flüxion einer cyklischen Koordinate betrachten und den Abstand von dem gewählten Punkt zum Gravitationszentrum als die langsam sich ändernde Koordinate. Dann würde die Geschwindigkeit proportional dem Produkt von r und $\dot{s}$ gesetzt werden können. Unbeantwortet bleibt aber die Frage, ob die Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, sich auf solche Weise bethätigen, dass die Bahnen mit verschiedenem Werte von r und $\dot{s}$ als ähnlich angesehen werden dürfen. Diese Schwierigkeit fällt fort bei kreisförmigen Bahnen. Nichtsdestoweniger scheint es mir ratsam, zunächst nicht kreisförmige Bahnen, sondern radiale zu betrachten. Um dann die Theorie der cyklischen Bewegung anwenden zu können, müssen wir annehmen, dass die Atome sich mit konstanter Geschwindigkeit auf ihrer Bahn fortbewegen, und dass an dem Endpunkt der Amplitude deren Bewegung umgekehrt wird durch Zusammenstoss mit anderen Systemen und durch die Kraft, welche sie zwingt, ein System zu bilden. Rechnen wir den Abstand vom Gravitationszentrum an, und sei r_0 der kürzeste Abstand, bis zu welchem sie an das Gravitationszentrum herantreten können, so darf die Geschwindigkeit proportional $(r - r_0)\dot{s}$ gesetzt werden, falls $\dot{s}$ unter anderem der Anzahl der Atomschwingungen pro Sekunde gleich ist.

Die lebendige Kraft dieser Bewegung ist dann $B(r-r_0)^2\dot{s}^2$.

Im Falle von zweiatomigen Molekülen können wir also setzen:

$$L = A(v - b)^{2/3}\dot{s}^2 + B_1(r_1 - r_{01})^2\dot{s}_1^2 + B_2(r_2 - r_{02})^2\dot{s}_2^2.$$

Gerade wie für einatomige Moleküle finden wir:

$$\frac{dL}{dv} = p + \frac{dP_v}{dv} = {}^2/_3\, A(v - b)^{-1/3}\dot{s}^2.$$

oder:
$$\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)(v - b) = {}^2/_3\, A(v - b)^{2/3}\dot{s}^2 = {}^2/_3\, L_0.$$

Ehe wir die Gleichung für den stationären Zustand des Moleküls ableiten, müssen wir erst die Frage erledigen, wie gross b gemäss dieser Annahme ist, und in welcher Beziehung es zu $(r_1 - r_{01})$ und $(r_2 - r_{02})$ steht. Eine Kugelform der komplexen Moleküle ist jetzt völlig ausser Frage, selbst wenn die Atome kugelförmig sein sollten. Die Gestalt ist vielmehr einem Cylinder ähnlich, dessen Axe in der Bewegungsrichtung liegt, und dessen eine Hälfte einen Querschnitt gleich dem mittleren Querschnitt des ersten Atoms, deren andere Hälfte einen solchen gleich dem des zweiten Atoms hat. Das Molekül erreicht die geringste Länge, wenn die Atome sich berühren und der Abstand ihrer Mittelpunkte gleich $r_{01} + r_{02}$ ist; seine grösste Länge, wenn die Atome gezwungen werden, ihre Bewegungsrichtung umzukehren. Das Molekül hat also sowohl eine veränderliche Länge, als auch ein veränderliches Volum. Man kann aber einen mittleren Wert für das Volum annehmen, und ebenso lassen sich für r und r_0 mittlere Werte wählen, so dass, wenn die Querschnitte mit S_1 und S_2 bezeichnet werden, die Gleichung in $S_1 r_{01} + S_2 r_{02} = b_0$ und $S_1 r_1 + S_2 r_2 = b$ übergeht.

Bestimmen wir jetzt $\frac{dL}{db}$, und bezeichnen wir die Kraft, welche die Atome zusammenhält, mit $\frac{dP_b}{db}$, so ergiebt sich:

$$\frac{dL}{db} = \frac{dP_b}{db} = -\,{}^2/_3\, A(v - b)^{-1/3}\dot{s}^2 + 2B_1(r_1 - r_{01})\dot{s}_1^2\,\frac{dr_1}{db}$$
$$+\, 2B_2(r_2 - r_{02})\dot{s}_2^2\,\frac{dr_2}{db},$$

oder:
$$\frac{dP_b}{db} + \left(p + \frac{dP_v}{dv}\right) = 2\left\{\frac{L_1}{r_1 - r_{01}}\cdot\frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}}\cdot\frac{dr_2}{db}\right\}. \qquad (3)$$

Da wir die Bewegungen um feste Gravitationszentren als Atombewegungen annehmen, gelten folgende Gleichungen:

$$m_1 r_{01} = m_2 r_{02},$$
$$m_1 r_1 = m_2 r_2,$$
$$m_1(r_1 - r_{01}) = m_2(r_2 - r_{02}),$$

$$\frac{dr_1}{r_1 - r_{01}} = \frac{dr_2}{r_2 - r_{02}},$$

$$\frac{S_1 dr_1}{S_1(r_1 - r_{01})} = \frac{S_2 dr_2}{S_2(r_2 - r_{02})} = \frac{S_1 dr_1 + S_2 dr_2}{S_1(r_1 - r_{01}) + S_2(r_2 - r_{02})} = \frac{db}{b - b_0}.$$

Man erhält dann aus Gleichung (3):

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db}\right)(b - b_0) = 2(L_1 + L_2), \tag{4}$$

welche Gleichung die Gestalt (2) annimmt, wenn wir γRT statt $2(L_1 + L_2)$ setzen.

Wir haben also noch nicht die Frage beantwortet, welche wir oben angesetzt haben. Aber es war zu erwarten, dass die Theorie der cyklischen Bewegungen es uns ermöglichen würde, diese Frage zu entscheiden, da in vielen Fällen in diesen cyklischen Bewegungen die lebendige Kraft sich als ein integrierender Divisor von einer Grösse, die wir als zuzuführende Wärme betrachten müssen, erwiesen hat.

Da die zugeführte Wärme verwandt wird, erstens um die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu vermehren, zweitens um Arbeit gegen innere und äussere Kräfte zu leisten, können wir:

$$dQ = dL + \frac{dL}{dv} \cdot dv + db \left\{\frac{dL}{db} + \frac{dL\,dr_1}{dr_1\,db} + \frac{dL\,dr_2}{dr_2\,db}\right\}$$

setzen, oder:

$$dQ = dL + {}^2/_3 A (v - b)^{-1/_3} \dot{s}^2 dv - {}^2/_3 A (v - b)^{-1/_3} \dot{s}^2 db +$$
$$+ 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 dr_1 + 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 dr_2.$$

Wir wollen nun $L = L_0 + L_1 + L_2$ schreiben, und:

$$dL_0 = {}^2/_3 A (v - b)^{-1/_3} \dot{s}^2 d(v - b) + A (v - b)^{2/_3} d\dot{s}^2,$$
$$dL_1 = 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 dr_1 + B_1 (r_1 - r_{01})^2 d\dot{s}_1^2,$$
$$dL_2 = 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 dr_2 + B_2 (r_2 - r_{02})^2 d\dot{s}_2^2,$$

dann können wir dQ auf folgende Form bringen:

$$dQ = L_0 d \log[(v - b)^{2/_3} L_0] + L_1 d \log[(r_1 - r_{01})^2 L_1] + L_2 d \log[(r_2 - r_{02})^2 L_2].$$

Die Gleichung lässt sich vereinfachen, wenn wir in Betracht ziehen, dass $m_1 (r_1 - r_{01}) = m_2 (r_2 - r_{02})$ und $m_1 L_1 = m_2 L_2$ ist, ferner, dass wir $\frac{db}{b - b_0}$ für $\frac{dr_1}{r_1 - r_{01}}$ und $\frac{dr_2}{r_2 - r_{02}}$ einsetzen können. Wir erhalten dann:

$$dQ = L_0 d \log[(v - b)^{2/_3} L_0] + (L_1 + L_2) d \log[(b - b_0)^2 (L_1 + L_2)].$$

Bezeichnen wir mit L_0 die lebendige Kraft der Molekularbewegung L_m, so ist $L_1 + L_2$ die lebendige Kraft der Atombewegung L_a. Wir können also schreiben:

$$dQ = L_m d \log [(v-b)^{2/3} L_m] + L_a d \log [(b-b_0)^2 L_a].$$

Es wird als ausser allem Zweifel angenommen, dass L_m proportional der absoluten Temperatur ist, und dass deshalb $\frac{dQ}{L_m}$ ein vollständiges Differential ist. Also ist:

$$\frac{dQ}{L_m} = d \log [(v-b)^{2/3} L_m] + \frac{L_a}{L_m} d \log [(b-b_0)^2 L_a].$$

Die Bedingung, dass das zweite Glied ein vollständiges Differential ist, wird erfüllt, wenn wir $\frac{L_a}{L_m} = \text{Konst.} = \beta$ setzen[1]).

Da $L_m = {}^3/_2 RT$, so wird die Entropie:

$$\eta = R \{\log (v-b) T^{3/2} + \log (b-b_0)^{3\beta} T^{3/2\beta}\}.$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Volum erhalten wir aus $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_v = \frac{C_v}{T}$:

$$C_v = RT \left\{ {}^3/_2 \left(\frac{1+\beta}{T}\right) + \frac{1-\left(\frac{db}{dT}\right)_v}{v-b} + 3\beta \frac{\left(\frac{db}{dT}\right)_v}{b-b_0} \right\},$$

und für:

$$C_{v=\infty} = {}^3/_2 R (1+\beta) + 3\beta R \frac{T\left(\frac{db}{dT}\right)_{v=\infty}}{b-b_0}.$$

Es ist bemerkenswert, dass wir für die Molekularbewegung $\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)(v-b) = {}^2/_3 L_m$ gefunden haben, dagegen ergiebt sich für die Atombewegung:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db}\right)(b-b_0) = 2 L_a.$$

Dass der Faktor der lebendigen Kraft im Falle der Atombewegung dreimal so gross ist, wie im Falle der Molekularbewegung, folgt daraus, dass die Molekularbewegung nach allen Richtungen statthat, während die Atombewegung als nur in einer Richtung stattfindend gedacht wird, und jedenfalls nur eine Richtung für die gleichzeitige Bewegung der Atome vorhanden ist. Hätten wir uns die Atombewegung als eine um ein Gravitationszentrum kreisförmige vorgestellt, so würden wir den

---

[1]) Die Bedingung, dass das zweite Glied ein vollständiges Differential ist, würde auch erfüllt sein, wenn wir $\frac{L_a}{L_m} = \varphi [L_a (b-b_0)^2]$ setzen. So weit ich aber diese Annahme habe untersuchen können, lassen sich keine annehmbaren Resultate daraus ableiten. Die Annahme, dass $\frac{L_a}{L_m}$ bei allen Temperaturen und unter allen Drucken konstant ist, ist jedoch noch einigem Zweifel unterworfen, solange die Unmöglichkeit einer solchen Annahme nicht bewiesen ist.

Wert $2L_a$ als Produkt der nach dem Zentrum gerichteten Kräfte mal dem Abstand zwischen den Atomen erhalten.

Es liegt nun nahe, $L_a = \frac{1}{3} L_m$ anzunehmen und so das Produkt des Druckes und der Distanz, die wir der Bewegung zuerteilt haben, in beiden Fällen gleichzusetzen. Dann ist $\gamma = 1$. Wir kommen noch sicherer zu dieser Folgerung, wenn wir folgendes in Betracht ziehen.

Denken wir uns mitten zwischen den sich nach allen Richtungen bewegenden Teilchen eine Gruppe, welche aus irgend einem Grunde nur in einer Richtung sich bewegt, nämlich vertikal. Es sei diese Gruppe in einem Cylinder von mathematischen Wänden eingeschlossen. Sie würde einem horizontalen Druck der vertikalen Wände keinen Gegendruck bieten können, es sei denn, dass wir annehmen, dass die Materie des Moleküls den horizontalen Drucken widersteht. Dann hat die Bewegung nur dem Druck der oberen und unteren Fläche zu widerstehen, und das Produkt von Druck und Volum muss $2L_a$ sein. Ist nun dieser Druck gleich dem Aussendruck, der durch die Bewegung der Partikel nach allen Richtungen bewirkt wird, so trägt nur die lebendige Kraft in der vertikalen Richtung zum äusseren Druck bei, und diese ist nur $\frac{1}{3}$ der gesamten lebendigen Kraft.

Indem wir $L_a = \frac{1}{3} L_m$ setzen, wird die Komponente der lebendigen Kraft nach der vertikalen Richtung innerhalb und ausserhalb des Systems gleich, und so wird der Satz, dass bei gegebener Temperatur die lebendige Kraft der Teilchen gleich gross ist, auch auf die Komponenten der lebendigen Kraft, nach welchen Bewegung möglich ist, ausgedehnt. Und gerade wie in koëxistierenden Gas- oder Flüssigkeitsmassen der grosse innere Druck, dem die Flüssigkeit unterworfen ist, nicht die Gleichheit der lebendigen Kraft stört, sondern nur die Dichte des Stoffes beeinflusst, so ist nicht zu erwarten, dass die vielleicht viel grösseren inneren Kräfte, die die Atome zusammen halten, die Gleichheit der Komponenten der lebendigen Kraft der noch möglichen Bewegungen beeinflussen. Wir müssen also die Bestimmung der Atomabstände voneinander als die einzige Wirkung dieser Kräfte ansehen. Diese Überlegung darf aber nur mit Vorsicht angewandt werden. Man könnte sich leicht denken, dass die lebendige Kraft jedes Moleküls gleich $\frac{2}{3} L_m$ wäre, da sich in jedem zwei Atome befinden. Dieser Schluss wäre aber unrichtig, schon weil die lebendige Kraft dieser beiden Atome nicht gleich ist, denn wir haben auch die Beziehung $m_1 L_1 = m_2 L_2$. Wir müssen diese beiden Atome, bei denen die Bewegung des einen vollständig durch die Bewegung des anderen bestimmt ist, als ein einziges

Gebilde betrachten, gerade wie wir auch nicht jede Hälfte eines Teilchens als ein getrenntes Ganze auffassen.

Setzen wir diesen Wert von β in:

$$C_{v=\infty} = {}^3/_2 R(1+\beta) + 3\beta R \frac{T db}{(b-b_0)dT}$$

ein, so erhalten wir:

$$C_{v=\infty} = R\left[2 + \frac{T}{(b-b_0)}\left(\frac{db}{dT}\right)_{v=\infty}\right].$$

Der unbekannte zu $2R$ hinzuzuaddierende Teil stellt die Zunahme der potentiellen Energie des Atoms dar. Bei unendlicher Verdünnung vereinfacht sich die Gleichgewichtsgleichung zu:

$$\frac{dP_b}{db}(b-b_0) = RT.$$

Da aber in dieser Ableitung aus der Theorie der cyklischen Bewegung der Fall, dass P_b eine Funktion der Temperatur ist, ausgeschlossen ist, finden wir durch logarithmische Differentiation:

$$\left\{\frac{\frac{d^2P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}} + \frac{1}{b-b_0}\right\}\frac{db}{dT} = \frac{1}{T},$$

oder:

$$\left\{T\frac{\frac{d^2P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}} + \frac{T}{(b-b_0)}\right\}\frac{db}{dT} = 1,$$

oder:

$$\frac{T}{b-b_0}\,\frac{db}{dT} = 1 - \frac{Tdb}{dT}\,\frac{\frac{d^2P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}}.$$

Die Annahme, dass die Kräfte, welche die Atome nach dem Gravitationszentrum anziehen, der Abweichung vom kleinsten Abstande proportional sind, würde P_b vom zweiten Grade in $b-b_0$ machen und daher $\frac{dP_b}{db}$ vom ersten Grad, und führt daher zur Gleichung:

$$\frac{T}{(b-b_0)}\,\frac{db}{dT} = {}^1/_2 .$$

Vermittelst dieses Wertes erhalten wir für ein zweiatomiges Molekül:

$$C_v = 2{\cdot}5\,R.$$

Da R gleich $\frac{1{\cdot}975}{m}$ gesetzt werden kann (m = Molekulargewicht),

so ist $C_v = \frac{4\cdot94}{m}$. C_p ist $= 3\cdot5\,R$ und folglich $\frac{C_v}{C_p} = K = \frac{7}{5} = 1\cdot4$ Für Luft ist $C_p = 1\cdot4 \times \frac{4\cdot94}{28\cdot8} = 0\cdot24$. Der von Regnault gefundene Wert ist 0·2377. Es ist natürlich sehr fraglich, ob die Annahme $P_b = a(b - b_0)^2$ ganz richtig für alle zweiatomigen Moleküle ist. In einer späteren Abhandlung werden wir die Theorie der cyklischen Bewegung auch auf mehratomige Moleküle anwenden und werden dann untersuchen müssen, welchen Einfluss dieser mit der Temperatur und dem Druck veränderliche Wert von b auf die Zustandsgleichung hat.

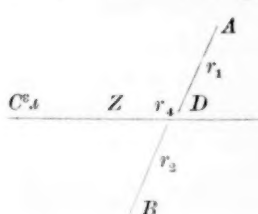
II.

Ehe wir die Gleichung für das Gleichgewicht und die Entropie und die spezifische Wärme eines Stoffes mit dreiatomigen Molekülen berechnen können, müssen wir erst die Art der Bewegung kennen. Falls die Bewegung derartig ist, dass das erste Atom genau im Gravitationszentrum ist, und sich folglich nur die beiden anderen Atome bewegen, so muss ein solches Molekül als ein zweiatomiges aufgefasst werden, und die Gleichgewichtsgleichung wird wieder:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db}\right)(b - b_0) = RT$$

sein. Aber der Wert b umfasst nun neben dem Raum der sich bewegenden Atome auch den durch das stationäre Atom eingenommenen.

Falls die Bewegung der drei Atome in Beziehung zu ihrem Gravitationszentrum so statt hat, dass die Distanz einer derselben die Lage der anderen beiden bestimmt, wie es der Fall sein würde, wenn sie sich auf drei Linien von konstanten eingeschlossenen Winkeln bewegten, und wir also ein System mit einem Freiheitsgrad hätten, dann muss ein solches Molekül unseres Erachtens als ein zweiatomigess behandelt werden. Nur wenn die Bewegung von zweien der drei Atome unabhängig von der Bewegung des dritten Atoms in Beziehung auf das Gravitationszentrum der ersten beiden ist, kann das Molekül auch von unserem Gesichtspunkt aus ein dreiatomiges genannt werden. Wir werden dann eine grössere spezifische Wärme und eine modifizierte Zustandsgleichung erhalten. Sei Z in der Figur das Gravitationszentrum des Moleküls und A, B und C die momentane Lage der drei Atome. Sei D das Gravitationszentrum von A und B, dann müssen die Punkte C, Z und D natürlich auf einer Geraden liegen. Es sei der Abstand $DA = r_1$, $DB = r_2$, $CZ = r_3$, $DZ = r_4$.



Denken wir uns nun, dass A und B sich auf ihrer Verbindungslinie fortbewegen, und dass zur selben Zeit aber unabhängig davon C und D sich einander nähern, dann kann die lebendige Kraft der ersten Bewegung dargestellt werden durch:

$$B_1(r_1 - r_{01})^2 \dot{s}_1^2 + B_2(r_2 - r_{02})^2 \dot{s}_2^2,$$

und die zweite Bewegung durch:

$$C_3(r_3 - r_{03})^2 \dot{s}_3^2 + C_4(r_4 - r_{04})^2 \dot{s}_4^2.$$

Addieren wir hierzu noch $A(v - b)^{2/3} \dot{s}^2$, so ergeben diese Grössen die gesamte lebendige Kraft.

Hieraus leiten wir die Gleichgewichtsgleichung ab:

$$\frac{dL}{db} + p + \frac{dP_v}{dv} =$$

$$= 2\left\{\frac{L_1}{r_1 - r_{01}} \frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}} \frac{dr_2}{db} + \frac{L_3}{r_3 - r_{03}} \frac{dr_3}{db} + \frac{L_4}{r_4 - r_{04}} \frac{dr_4}{db}\right\}.$$

Wir nennen die Volumzunahme infolge der ersten Bewegung:

$$b_1 - b_{01} = S_1(r_1 - r_{01}) + S_2(r_2 - r_{02}),$$

und infolge der zweiten Bewegung:

$$b_2 - b_{02} = S_3(r_3 - r_{03}) + S_4(r_4 - r_{04}).$$

Die Art wie die Ausdrücke r_1 und r_2 voneinander abhängen, ist bekannt, ebenso die Abhängigkeit von r_3 und r_4. r_1 und r_3 dagegen müssen als in jedem Moment unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Summe von $b_1 - b_{01}$ und $b_2 - b_{02}$ ist die Grösse, welche wir als die Volumzunahme des Moleküls ansehen können, und es ist also:

$$b - b_{01} = (b_1 - b_{01}) + (b_2 - b_{02}).$$

Wegen der Unabhängigkeit der beiden Atombewegungen, bekommen wir daher zwei Gleichgewichtsgleichungen:

$$\frac{dL}{db_1} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2(L_1 + L_2)}{b_1 - b_{01}},$$

und:

$$\frac{dL}{db_2} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2(L_3 + L_4)}{b_0 - b_{02}},$$

von denen die erste sich auf die Richtung in den Molekülen, die A und B verbindet, bezieht, die andere auf die Richtung, welche C und D verbindet. Mit anderen Worten, das Molekül hat zwei Richtungen, nach denen es verschiedene Kompressibilität besitzt. Ein Ausdruck für die potentielle Energie, welcher diese Verschiedenheit der Eigenschaften nach den verschiedenen Richtungen nicht in Rechnung zieht, ist daher unzulänglich. Die thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsgleichung wird daher fälschlich vereinfacht durch Annahme der Grösse P_b. Wir würden mehr in Übereinstimmung mit der Verschiedenheit

der Eigenschaften in den beiden Richtungen handeln, wenn wir zwei Grössen P_{b_1} und P_{b_2} einführen. Wir können dann schreiben:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_1}}{db_1}\right)(b_1 - b_{01}) = 2(L_1 + L_2) = RT$$

und:
$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_2}}{db_2}\right)(b_2 - b_{02}) = 2(L_3 + L_4) = RT.$$

Berechnen wir ebenso, wie wir es für zweiatomige Moleküle auf Seite 265 gethan haben, den Wert von dQ, so finden wir für dreiatomige Moleküle, deren Atome sich in der beschriebenen Weise bewegen:

$$dQ = L_0 d\log[(v-b)^{2/3} L_0] + (L_1 + L_2)d\log[(b_1 - b_{01})^2(L_1 + L_2)]$$
$$+ (L_3 + L_4)d\log[(b_2 - b_{02})^2(L_3 + L_4)].$$

Setzen wir $\frac{L_1 + L_2}{L_0} = {}^1/_3 = \frac{L_3 + L_4}{L_0}$, so erhalten wir:

$$\eta = R\{\log(v-b)T^{3/2} + \log(b_1 - b_{01})T^{1/3} + \log(b_2 - b_{02})T^{1/2}\}$$

und folglich für die spezifische Wärme bei $v = \infty$:

$$C_v = R\left\{{}^3/_2 + {}^1/_2 + {}^1/_2 + \frac{Td(b_1 - b_{01})}{(b_1 - b_{01})dT} + \frac{Td(b_2 - b_{02})}{(b_2 - b_{02})dT}\right\}.$$

Führen wir für P_{b_1} den Ausdruck:

$P_{b_1} = {}^1/_2\,\alpha_1(b_1 - b_{01})^2$ ein, und für P_{b_2} den Ausdruck
$P_{b_2} = {}^1/_2\,\alpha_2(b_2 - b_{02})^2$, so ergiebt sich,

unter der Annahme dass α_1 und α_2 unabhängig von der Temperatur sind, aus den Gleichgewichtsgleichungen für $v = \infty$, d. h. aus:

$$\alpha_1(b_1 - b_{01})^2 = RT,$$

und:
$$\alpha_2(b_2 - b_{02})^2 = RT,$$

dass beide Ausdrücke: $\frac{Td(b_1 - b_{01})}{(b_1 - b_{01})dT}$ und $\frac{Td(b_2 - b_{02})}{(b_2 - b_{02})dT}$ gleich ${}^1/_2$ sind, und wir erhalten:

$$C_v = {}^7/_2 R \text{ und } C_p = {}^9/_2 R,$$

und folglich:
$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + {}^2/_7 = 1{\cdot}2857.$$

Für Kohlensäure werden für dieses Verhältnis Werte zwischen 1·274 und 1·322 [1]) angegeben. Für N_2O schwanken die Werte zwischen 1·267 und 1·327. Für SO_2 finden wir Werte zwischen 1·238 und 1·262.

Bei dieser Berechnung der spezifischen Wärme der zwei- und dreiatomigen Moleküle haben wir P_b als unabhängig von der Temperatur angenommen, und, unter der Annahme, dass $P_b = {}^1/_2\,\alpha(b - b_0)^2$ ist, haben

[1]) Siehe O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase 1877, 91.

wir einen Zuwachs zu C_v um einen Betrag gefunden, der in jedem Falle einem Freiheitsgrade mehr für die Atombewegung entspricht, als wir angenommen hatten. Hätten wir α von der Temperatur abhängig angenommen, so würden wir einen anderen Betrag für diesen Zuwachs von C_v den wir als eine Art potentielle Energie betrachten können, gefunden haben. Setzen wir im besonderen α proportional der absoluten Temperatur, so wird der Zuwachs von C_v gleich Null, wie ohne weitere Rechnung klar ist, wenn wir die Gleichgewichtsgleichung für $v = \infty$:

$$\alpha^1 T(b - b_0)^2 = RT$$

schreiben. Wollen wir den berechneten Wert von C_v mit dem oben angeführten in Übereinstimmung bringen, so müssen wir jedesmal einen Freiheitsgrad mehr für die Atombewegung annehmen, als wir es oben gethan haben. Für zweiatomige Moleküle müssen wir neben der radialen Bewegung noch eine Bewegung normal zum Radius vector annehmen. Für dreiatomige Moleküle müssen wir neben den bereits angenommenen Bewegungen noch weitere annehmen, z. B. eine solche, dass die Verbindungslinie AB die Ebene der Figur verlässt, und sich die Verbindungslinie CD in der Ebene der Figur dreht.

Folglich finden wir, indem wir α proportional T setzen, die potentielle Energie (d. h. den Betrag, um welchen die Gesamtenergie die lebendige Kraft übertrifft) gleich Null, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v + P_b - T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b.$$

Denn es ist dann $T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b$ immer gleich P_b.

Es war oben in erster Linie nicht die Berechnung der spezifischen Wärme von komplexen Molekülen, was mich zu dieser Untersuchung veranlasst hat. Und obgleich ich der Ansicht bin, dass deren genaue Kenntnis dringend notwendig ist, um einen Einblick in die Art der Gruppierung der Atome zu Molekülen und der Atombewegungen untereinander zu gewinnen, und obgleich ich ferner meine, dass wir durch die Kenntnis diesen Werte oft eine Entscheidung in Beziehung auf eine fragliche Strukturformel werden treffen können, wenn andere Methoden versagen, so ist doch noch zu wenig experimentelles Material vorhanden, um verschiedene sich darbietende Vermutungen zu prüfen. Die landläufige Ansicht, dass $\frac{C_p}{C_v}$ mit der Anzahl der Atome abnehmen muss, mag wohl im allgemeinen richtig sein, immerhin giebt es bemerkenswerte Ausnahmen. So stimmt der experimentell gefundene Wert von

$\frac{C_p}{C_v}$ für NH_3 nicht überein mit dem, welchen wir für ein vieratomiges Molekül erwarten sollten. Er weist vielmehr auf ein Molekül hin, in welchem nicht vier, sondern drei Atome Bewegungen in Beziehung auf das Gravitationszentrum ausführen. Dies führt uns zur Vermutung, dass das Stickstoffatom im Gravitationszentrum der drei Wasserstoffatome liegt und nicht an der Atombewegung teilnimmt.

Kehren wir nun aber zu dem Hauptpunkt dieser Untersuchung zurück, nämlich den zwei Gleichgewichtsgleichungen:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_1}}{db_1}\right)(b_1 - b_{01}) = RT$$

und:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_2}}{db_2}\right)(b_2 - b_{02}) = RT.$$

Es sind zwei Fälle, in welchen wir diese beiden Zustandsgleichungen durch eine einzige ersetzen können.

Fall 1. Nehmen wir $\frac{dP_{b_1}}{db_1}$ sehr gross an im Verhältnis zu $\frac{dP_{b_2}}{db_2}$, oder vielmehr setzen wir in $P_{b_1} = {}^1/_2\, \alpha_1 (b_1 - b_{01})^2$ und $P_{b_2} = {}^1/_2\, \alpha_2 (b_2 - b_{02})^2$ α_1 sehr gross im Verhältnis zu α_2, so ist $b_1 - b_{01}$ klein im Vergleich zu $b_2 - b_{02}$, und $b_2 - b_{02}$ darf dann gleich $b - b_0$ gesetzt werden. Die Zustandsgleichung wird dann:

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha_2 (b - b_0)\right\}(b - b_0) = RT,$$

gerade wie für zweiatomige Moleküle.

Fall 2. Ist $\alpha_1 = \alpha_2$, dann wird $b_1 - b_{01} = b_2 - b_{02} = {}^1/_2 (b - b_0)$, und wir erhalten:

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{\alpha_2}{2}(b - b_0)\right\}(b - b_0) = 2RT.$$

Für die Werte von α_1 und α_2, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen, bleiben zwei besondere Gleichungen, aber als Annäherung mag es zulässig sein, in allen Fällen:

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha (b - b_0)\right\}(b - b_0) = fRT$$

zu setzen, wo f einen Wert zwischen 1 und 2 hat.

Für Kohlensäure hatte ich erwartet, dass f wenig von 2 abweichen würde, und mit diesem Werte von f habe ich die Zustandsgleichung von b geprüft nach einer Reihe von Werten, welche im Kapitel: „Versuche von Andrews", in dem ersten Teil der „Kontinuität etc." für

diese Grösse angegeben sind, um zu sehen, ob die beobachtete Veränderlichkeit von b sich auf diese Weise erklären lassen würde. Für die Berechnung der b-Werte habe ich angenommen, dass $\frac{dP_v}{dv} = \frac{a}{v^2}$ ist, und für a habe ich den Wert 0·00874 eingesetzt. Es wurde später in Zweifel gezogen, ob der Molekulardruck durch diesen einfachen Wert genau ausgedrückt wird, nichtsdestoweniger hat mir diese Form immer als die einzig rationale geschienen, und die Genauigkeit, mit welcher man mittels dieses Ausdruckes den Kompressibilitätskoëffizienten berechnen kann, hat, wie ich in einer Abhandlung in den Archives Neerlandaises, Jubelband für Prof. Lorentz[1]), gezeigt habe, die Ansicht bestätigt.

Es ist nicht zu erwarten, dass ich den genauen Wert von a getroffen habe: in der That ist Grund vorhanden, anzunehmen, dass a ungefähr 3% niedriger sein muss, wie sofort gezeigt werden soll. Hieraus folgt, dass die Reihe der b-Werte auch nicht ganz genau ist.

Da aber $\Delta b = \frac{\Delta a}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}$, so wird der Fehler in b, welcher bei $v = \infty$ gleich $\frac{\Delta a}{RT}$ ist, fortwährend kleiner mit abnehmendem Volum und wird für das Grenzvolum Null. Da auch der Wert von b, wie sich gleich zeigen wird, von einem bestimmten Grenzwert bei $v = \infty$ bis Null abnimmt, so wird er annäherungsweise proportional abgenommen haben. Folglich kann die Reihe der gegebenen Werte als ein Prüfstein für die angegebene Gleichung dienen. Die in der Gleichung vorkommenden Konstanten erhalten jedoch einen etwas verschiedenen Wert, als sie sich aus einer vollständig richtigen Reihe von Werten ergeben würden.

Es ist klar, welche Formel wir auch für den molekularen Druck annehmen mögen, immer werden wir in den b-Werten einen Gang finden von der Art, dass, wenn wir andererseits diese b-Werte voraussetzen, wir jede Einzelheit des Verlaufs der Druckkurve angeben können. Es ist nur fraglich, ob der Gang in dem b-Werte so verläuft, wie wir a priori erwarten müssen. Nun erfüllt die Reihe der Werte von b erstens die Bedingung, dass für grosse Volume b nicht merklich verschieden ist und konstant scheint.

Erst wenn wir Volume von der Grössenordnung von b (früher

[1]) Dr. G. Bakker teilt mir mit, dass er eine derartige Berechnung des Kompressibilitätskoëffizienten bereits vor 14 Jahren gemacht hat. Aus einigen Seiten eines mir zugeschickten Manuskriptes geht hervor, dass er β für Äther bei 25° zu 0·000179 berechnet hat.

glaubte ich von 2b) erhalten, nimmt dieser Wert merklich ab. Und es scheint mir daher ein schwerwiegender Beweis für die Richtigkeit der Werte, die wir für den Molekulardruck gewählt haben, dass diese Bedingung erfüllt wird für die gefundenen b-Werte. Der Beweis wird viel stichhaltiger, wenn wir zeigen können, dass die gefundenen b-Werte mit den Werten einer vorher berechneten Formel übereinstimmen. Die Versuche, eine solche Formel für b zu finden, welche von Boltzmann, Jäger, van Laar, mir selbst und einigen anderen Forschern gemacht worden sind, haben bisher immer auf der Annahme gefusst, dass die Moleküle starre, kugelförmige Gebilde seien. Die Bemühungen sind fehlgeschlagen. Nicht nur verlangen sie hoffnungslos verwickelte Rechnungen, sondern ich habe mich auch überzeugt, dass die berechneten Werte der Koëffizienten, welche für eine solche Gleichung gefunden werden, nicht mit der Beobachtung übereinstimmen können. Da ich nun aber gefunden habe, dass wir für komplexe Moleküle von beliebiger Gestalt dieselbe Form für die Zustandsgleichung der Substanz, wie für einen Stoff von einfachen Molekülen, so dachte ich, die Starrheit und sphärische Gestalt der Moleküle aufgeben zu können, und ich wünschte zu versuchen, ob die Kompressibilität der Moleküle nicht die Abnahme von b mit der Volumabnahme erklären könnte Auf den folgenden Seiten werde ich das Resultat dieser Untersuchung mitteilen. Ob wir die Überlegungen, auf welche die früheren Versuche zur Berechnung der Veränderlichkeit von b beruhen, als völlig unrichtig verwerfen müssen, erdreiste ich mich nicht zu entscheiden. Ich habe nur versucht, ob die Gleichung:

$$\left\{p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)\right\}(b - b_0) = fRT$$

die b-Werte für jeden Wert von v darstellt.

Diese Gleichung giebt einen Wert für b, der sich sehr wenig ändert, wenn v sehr gross ist, und der stark für kleine Werte von v abnimmt.

Ändern wir zunächst die Gleichung etwas um, indem wir den Grenzwert von b für $v = \infty$ einführen, und denselben mit b_g bezeichnen. Er lässt sich aus:

$$\alpha(b_g - b_0)^2 = fRT$$

berechnen.

Schreiben wir statt $p + \frac{a}{v^2}$ dessen Wert $\frac{RT}{v - b}$, so erhalten wir:

$$\frac{b - b_0}{b - b} = f\left\{1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2\right\}.$$

Wir nehmen zunächst die Reihe der Werte von v und b für $t = 35{\cdot}5^0$ und $t = 32{\cdot}5^0$, welche Temperaturen so wenig verschieden sind, dass den Konstanten dieselben Werte zuerteilt werden mögen, und setzen $b_g = 0{\cdot}0026$. Dann kommen noch zwei Konstanten in der Gleichung vor, nämlich f und b_0. Für beide haben wir eine Andeutung. Für f könnten wir 2 setzen, und für b_0 (der kleinste Wert, den b annehmen kann) dachte ich, auf einen Wert $^1/_4\, b_g$ schliessen zu können, gemäss der früheren Ansicht über die Ursache der Variabilität. Da f viel leichter zu berechnen ist als b_0, welches bloss durch Auflösung einer Gleichung dritten Grades gefunden werden kann, so habe ich für b_0 den Wert $0{\cdot}00065$ angenommen. Für f erhalten wir also, indem wir mit dem kleinsten Wert beginnen: $f = 2{\cdot}114$; $f = 2{\cdot}08$; $f = 2{\cdot}175$; $f = 2{\cdot}14$ etc. Dann habe ich b_0 ein wenig vermehrt, nämlich um so viel, dass es gleich $0{\cdot}0007 = \frac{1}{3{\cdot}7}\, b_g$ wurde, so erhalten wir für $f = 2$:

	berechnet	gefunden
$b = 0{\cdot}001798$	$v = 0{\cdot}002622$	0·002629
184	2731	275
195	3050	3026
20	3213	321

Für grosse Werte von v kommt b so nahe an die Grenzwerte, dass die b-Werte unregelmässig zu- und abnehmen und von keiner Wichtigkeit mehr sind.

Nur der Wert von v, welcher für $b = 0{\cdot}00234$ angegeben ist, stimmt nicht überein, er würde aber vorzüglich stimmen, wenn wir $b = 0{\cdot}002295$ setzen.

Wie ich oben bemerkt habe, wenn der Gang der Werte von b durch die Gleichung vollständig richtig zum Ausdruck gebracht wird, so muss die daraus berechnete Isotherme alle Eigentümlichkeiten der experimentell bestimmten Isotherme zeigen. So muss der Wert von v, für den $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ sind, mit dem kritischen Volum übereinstimmen, und in derselben Weise muss der Wert $\frac{p_k v_k}{R\,T_k}$ bei jedem Volum den experimentell bestimmten Wert haben. Wird nun b konstant gehalten, so zeigt die Zustandsgleichung so grosse Differenzen zwischen den berechneten und experimentellen Werten von v_k und $\frac{p_k v_k}{R\,T_k}$, dass es ratsam ist, zu untersuchen, ob die Variabilität von b gemäss der angegebenen Formel diese Differenzen zum Verschwinden bringen kann.

Zur Bestimmung des kritischen Punktes haben wir nun folgende Gleichungen:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}, \tag{1}$$

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2}\left(1 - \frac{db}{dv}\right), \tag{2}$$

$$\frac{3}{v} = \frac{2\left(1 - \frac{db}{dv}\right)}{v - b} + \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}. \tag{3}$$

Die letzte dieser Gleichungen, in welcher weder p, noch T vorkommt, wird in Verbindung mit:

$$\frac{b - b_0}{v - b} = 2\left\{1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2\right\} \tag{4}$$

zur Bestimmung von v_k dienen. Wir schreiben nun (3) in der Gestalt:

$$\frac{3(v-b)}{2v} = 1 - \frac{db}{dv} + \frac{v-b}{2}\,\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}. \tag{5}$$

Zur Bestimmung des kritischen Volums müssen wir daher einen solchen Wert von v wählen, dass die Werte für b, $\frac{db}{dv}$ und $\frac{d^2b}{dv^2}$, welche gemäss (4) mit v verknüpft sind, der Gleichung (5) genügen.

Aus (4) erhalten wir:

$$\frac{dv}{db} = \frac{1}{1 + 2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g - b_0}\right)^2\right\}} \tag{6}$$

und:

$$\frac{v-b}{2}\,\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = -\frac{db}{dv}\,\frac{2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^3 \frac{\frac{db}{dv}}{1 - \frac{db}{dv}}\right\}}{1 + 2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0}\right)^2\right\}}. \tag{7}$$

Ein Wert für v, der die Gleichung (5) erfüllt, kann nur durch wiederholte Annäherung gefunden werden. Um diese Rechnung auszuführen, ist es zweckmässig, den Gang von b, $\frac{db}{dv}$ und $\frac{v-b}{2}\,\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$ kennen zu lernen.

In Beziehung auf b weisen wir darauf hin, dass bei $v = \infty$ der

Wert von b sich b_g asymptotisch nähert, dass b dauernd mit v abnimmt, und dass v und b zu gleicher Zeit den Wert b_0 annehmen.

Nehmen wir also zwei Axen, eine v-Axe und eine b-Axe, und legen den Punkt P_0 fest, für welchen $v = b = b_0$ ist, dann wird die Linie, welche b darstellt, von P_0 an steigen. Die Anfangsrichtung in P_0 wird durch $\frac{db}{dv} = \frac{f}{1+f}$, oder in unserem Falle durch $\frac{db}{dv} = \frac{2}{3}$ angegeben. Der Wert von $\frac{db}{dv}$ ist bei $v = \infty$ gleich Null, aber er kann erheblich werden, wenn v sehr klein ist, und bis zu $^2/_3$ wachsen. Der Wert von $\frac{d^2b}{dv^2}$ ist immer negativ, aber in Gleichung (5) kommt diese Grösse nicht getrennt vor; sie tritt jedoch auf in der Verbindung $\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$.

Es geht aus (7) hervor, dass dieser Ausdruck negativ ist und von dem Grade von $\frac{db}{dv}$. Der Faktor, mit dem $\frac{db}{dv}$ multipliziert werden muss, um diese Grösse zu erhalten, ist $= 1$, wenn $v = \infty$, und nimmt bis Null ab mit abnehmendem Volum.

Es ist eine notwendige Bedingung, dass $\frac{db}{dv}$ nie grösser als 1 ist. Denn wenn $\frac{db}{dv}$ grösser als 1 ist, so ist $\frac{dp}{dv}$ notwendigerweise negativ, und dann würden wir unstabile Phasen für sehr kleine Werte von v erhalten, was dem Experiment direkt widerspricht. Bei der Benutzung der Koëffizienten, die in früheren Versuchen zur Erklärung der Variabilität von b gemacht worden sind, bin ich wiederholt auf solche instabile Phasen gestossen.

Es ist klar, dass ein Wert von v, der Gleichung (5) genügt, gefunden werden kann, und möglicherweise nur ein einziger Wert, wenn wir darauf achten, dass das erste Glied regelmässig zwischen $^3/_2$ und 0 und das zweite zwischen 1 und $^1/_3$ variiert.

Bestimmen wir den Wert von v, der Gleichung (5) Genüge leistet, so tritt die Schwierigkeit auf, dass wir nicht nur b, sondern auch $\frac{db}{dv}$ und $\frac{d^2b}{dv^2}$ vollständig berechnen müssen aus den für sie angegebenen Gleichungen, während eine kleine Änderung in den Werten von f und b_0 eine sehr grosse Änderung in den Werten der zu berechnenden Grössen bewirken können. So wird die Gleichung (5) nicht erfüllt, wenn wir v gleich dem beobachteten kritischen Volum setzen. Aus $b = 216{\cdot}7$

berechnen wir $v = 0{\cdot}004082$ und finden den Wert von $\frac{db}{dv}$ gleich $0{\cdot}16 - 0{\cdot}17$ und für das Verhältnis $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$ und $\frac{db}{dv}$ den Wert $0{\cdot}71$.

Gleichung (5) kann aber auch:

$$\frac{3b}{1+2\left\{\frac{db}{dv} - \frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}\right\}} \tag{8}$$

geschrieben werden, und hieraus berechnet erhalten wir nicht wieder $v = 0{\cdot}004082$, sondern $= 0{\cdot}00411$. Für $b = 0{\cdot}00223$ erhalten wir $v = 0{\cdot}004406$, also das angenommene kritische Volum, $\frac{db}{dv} = 0{\cdot}132$ und für $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$ einen sehr nahe bei $0{\cdot}1$ liegenden Wert. Aus (8) erhalten wir $v = 0{\cdot}000457$, also eine grössere Differenz zwischen den auf zwei verschiedenen Wegen berechneten Werten. Aber der Grund hiervon mag der sein, dass die gegebene Gleichung zur Bestimmung von b aufgestellt wurde, um einer Reihe von Werten zu genügen, die ich mit Hilfe nicht ganz genauer Werte von a berechnet habe. Ferner geht aus der Ableitung der Formel für b zur Genüge hervor, dass sie nur als eine angenäherte aufzufassen ist.

Setzen wir in Zukunft statt $\frac{db}{dv}$ dessen Wert im kritischen Punkt α, und $\zeta \frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}} = \beta$, so ist:

$$v_k = \frac{3b_k}{1+2(\alpha+\beta)},$$

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k}\frac{(1-\alpha-\beta)^2[1+2(\alpha+\beta)]}{1-\alpha},$$

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}[1+2(\alpha+\beta)]^2\left[4\frac{1-\alpha-\beta}{1-\alpha} - 3\right].$$

Ist $\alpha = \beta = 0$, so finden wir die bekannten Werte, die unter der Annahme eines konstanten Wertes für b berechnet worden sind.

Angenommen es sei $\alpha = 0{\cdot}138$ und $\beta = 0{\cdot}1$, was in der Nähe des kritischen Punktes nicht zu hoch gegriffen ist. Aus den Werten für b berechnet sich für $\frac{db}{dv}$ sogar der Wert $^1/_5$, wenn v zwischen 0·00496 und 0·00321 liegt.

So finden wir einen grossen Unterschied in dem kritischen Volum, und der Faktor b_k nimmt sogar bis 2·03 ab, wobei bemerkt werden muss, das b_k kleiner als b_g ist, und ungefähr gleich $0{\cdot}86\, b_g$ gesetzt werden darf.

Aber RT_k und p_k werden verhältnismässig wenig beeinflusst durch diese Werte von α und β. Der Faktor, mit dem $\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$ multipliziert werden muss, nimmt dadurch nur von 1 auf $1 - \frac{1}{170}$ ab. Und der Faktor, mit welchem $\frac{1}{27}\frac{a}{b_K^2}$ multipliziert werden muss, um p_k zu geben, steigt von 1 auf $\frac{7}{6}$. Folglich wird der Wert von $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ kleiner sein als unter Annahme eines konstanten b gefunden wurde, und das in annäherungsweise demselben Verhältnis, wie bei v_k der Fall ist, was mit dem Experiment vollkommen übereinstimmt.

Für den Wert von $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ erhalten wir den Ausdruck:

$$\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = \frac{3}{2}\frac{1}{1-\alpha-\beta} - \frac{9}{8}\frac{1-\alpha}{(1-\alpha-\beta)^2},$$

der zu dem bekannten Wert $\frac{3}{8}$ führt, wenn $\alpha = \beta = 0$. Er sinkt auf $\frac{1}{3{\cdot}4}$ mit den oben angegebenen Werten von α und β. Aus den Bestimmungen von Verschaffelt erhalten wir für diesen Wert $\frac{1}{3{\cdot}56}$.

III.

Es giebt noch eine andere auf den kritischen Punkt sich beziehende Grösse, die aus der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \text{ (wenn } b = \text{konst.)} \tag{1}$$

berechnet, einen Wert ergiebt, der stark von dem experimentell gefundenen abweicht. Die Grösse $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, aus dem Dampfdruck berechnet, fällt im kritischen Punkt mit $\left(\frac{Tdp}{pdT}\right)_v$ zusammen. Das Experiment zeigt,

dass für viele Substanzen ihr Wert nicht viel von 7 verschieden ist, wogegen wir aus der Zustandsgleichung, falls b konstant ist, nicht mehr als 4 berechnen.

Schreiben wir:

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = \frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left\{1 + \frac{1}{p}\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T\right\}_k,$$

so ist klar, dass dieser Wert vollständig durch die Eigenschaften des Stoffes bei der kritischen Temperatur bestimmt ist; aber er ist nicht allein bestimmt durch den Verlauf der kritischen Isotherme.

Nicht aus jeder Gleichung, die den Verlauf dieser Isotherme vollständig darstellt, wird ein richtiger Wert für denselben gefunden. Insofern ist er von $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$, welches völlig durch die Isotherme bestimmt ist, verschieden, für welche Grösse daher der wahre Wert mittels jeder Gleichung gefunden werden kann, die den Verlauf der Isotherme richtig darstellt. Nur mittels einer derartigen Gleichung, die neben einer richtigen Wiedergabe der Isotherme auch noch den richtigen Wert für ε und daher auch für $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ annimmt, kann der wahre Wert für $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ gefunden werden.

Halten wir in Gleichung (1) b konstant, und nehmen wir a von der Temperatur abhängig an, so ist bekannt, dass der Faktor 4 auf 7 steigt, wenn wir die Abhängigkeit von der Temperatur so bestimmen, dass:

$$-\frac{T}{a}\frac{da}{dT} = +1 \text{ ist für } T = T_k.$$

Es wird sich im folgenden zeigen, dass die Kompressibilität des Moleküls oder, um einen einwandsfreieren Ausdruck zu gebrauchen, die Variabilität von b, den Wert $\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k$ auf fast 7 erhöhen wird, selbst wenn a keine Funktion der Temperatur ist.

Schreiben wir wieder:

$$\varepsilon = f(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v + P_b - T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b,$$

so erhalten wir:

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = 1 + \frac{1}{p_k}\left\{\left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T - T\frac{d^2 P_v}{dv dT} + \left(\frac{db}{dv}\right)_T\left[\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T - T\frac{d^2 P_b}{db dT}\right]\right\}_k.$$

Beschränken wir uns auf den Ausdruck $\left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T$, so ist, wenn wir annehmen, dass die Grösse a in dem Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ nicht eine Funktion der Temperatur ist:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right) = 1 + \left(\frac{a}{pv^2}\right)_k.$$

Unter der Annahme, dass b eine Konstante ist, hat p_k den Wert $\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ und v_k den Wert $3b$, und wir berechnen $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 1 + 3 = 4$. Wenn jedoch b variabel ist und einen Gang hat, wie er in den vorhergehenden Seiten erörtert wurde, so ist $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}$ und $v_k = 2{\cdot}03\, b_k$, und wir erhalten:

$$\left(\frac{Tdp}{pdT}\right)_k = 1 + 5{\cdot}7 = 6{\cdot}7$$

in guter Übereinstimmung mit dem früher von mir berechneten Wert $\frac{2{\cdot}9}{0{\cdot}4343}$ (Kontinuität I, Seite 159). Also gilt für diese Grösse, was für $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ beobachtet wurde, nämlich dass, wenn ein Grund gefunden wäre, der das kritische Volum von 3 auf ungefähr 2 reduziert, die anderen den kritischen Punkt charakterisierenden Grössen, die erheblich von dem früher gefundenen Werten abweichen, gleichzeitig richtig gestellt würden.

Aber es erhellt, dass gleichzeitig:

$$\left\{\frac{1}{p_k}\left(\frac{db}{dv}\right)_T \left[\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T - T\frac{d^2P_b}{dbdT}\right]\right\} = 0$$

sein muss oder jedenfalls so klein, dass es vernachlässigt werden kann.

Nun ist:
$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = f\frac{RT}{b-b_0} - \left(p + \frac{a}{v^2}\right),$$

oder:
$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left\{f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right\}.$$

Setzen wir daher:

$$\varepsilon = f(T) - \frac{a}{v} + P_b,$$

dann ist:

$$\left(\frac{Tdp}{dpdT}\right)_k = \left(1 + \frac{a}{pv^2}\right)_k \left\{1 + \left(\frac{db}{dv}\right)_T \left(f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right)\right\}_k.$$

Zufolge den Werten, welche $\left(\frac{db}{dv}\right)_T$ und $\frac{v-b}{b-b_0}$ beim kritischen Punkt haben, würde $\left(\frac{db}{dv}\right)_T\left(f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right)$ gleich $0{\cdot}138\left(2\cdot\frac{21}{15} - 1\right)$ oder ungefähr $0{\cdot}248$ sein.

Hieraus geht hervor, dass, wenn $T\frac{d^2P_b}{dbdT}$ gleich Null wäre, wir

fast $^1/_4$ von 6·7 zu dem Wert $\left(\frac{Tdp}{p.dT}\right)_k$ hinzuaddieren müssten, und folglich würde dieser Wert nicht zu klein sein, sondern viel zu gross gefunden werden. Dieser Fehler wird vermieden, wenn wir $T\frac{d^2P_b}{dbdT} = \frac{dP_b}{db}$ setzen, und diese Beziehung tritt ein, wie wir bei der Berechnung der spezifischen Wärme bemerkt haben, wenn wir die Atomkräfte proportional der Temperatur annehmen.

Die Folgerungen einer solchen Annahme sind etwas befremdend. In diesem Falle würde nämlich $b_g - b_0$ für alle Temperaturen konstant sein, und b nicht von der Temperatur abhängen. Ferner sind dann die Moleküle zusammendrückbar, aber sie dehnen sich nicht infolge der Wärme aus, was ganz gegen meine zu Beginn dieser Untersuchung gehegten Erwartungen ist. Ich muss bekennen, dass trotz der vielen bemerkenswerten annehmbaren Resultate, die wir erhalten haben, dies Resultat mich zweifelhaft gemacht hat, ob die berechnete Formel für b, obgleich sie den Gang von b ziemlich genau wiedergiebt, wirklich die theoretische Bedeutung hat, welche wir ihr beimessen würden, wenn wir sie benutzen, um solche grossen Änderungen in dem Werte von b zu erklären, wie sie für denselben durch die Zustandsgleichung gegeben sind. Aber wir sind schon auf dieselbe Schwierigkeit gestossen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme, denn die Rotationen, welche wir annehmen müssen, wenn es keine potentielle Energie der Moleküle giebt, sind an und für sich sehr wahrscheinlich. Dass das Resultat der Wahrheit sehr nahe kommt, scheint sich aus folgendem zu ergeben. Ein Gas folgt dem Boyleschen Gesetz bei sehr grossen Volumen, wenn $\frac{a}{RT} - (b_g)_T = 0$.

Führen wir die kritische Temperatur ein, die nach dem Vorhergehenden nur wenig niedriger ist, so ist:

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k},$$

und wir erhalten: $$\frac{T}{T_k} = \frac{27}{8}\frac{b_k}{(b_g)_T}.$$

Halten wir b in der Zustandsgleichung immer konstant, so ist das Resultat, dass die Temperatur, bei welcher ein Gas in sehr stark verdünntem Zustand dem Boyleschen Gesetz folgt, $\frac{27}{8}$ mal höher ist, als die kritische Temperatur.

Wenn wir andererseits annehmen, dass b mit der Dichte variiert,

und wenn wir beachten, dass b_k ungefähr gleich 0·86 mal b_g ist, was bei der kritischen Temperatur zutrifft, so geht obige Gleichung über in:

$$\frac{T}{T_k} = \frac{27{\cdot}086}{8} \frac{(b_g)_{Tk}}{(b_g)_T} = 2{\cdot}9 \frac{(b_g)_{Tk}}{(b_g)_T}.$$

Nach einer Angabe von Daniel Berthelot[1]) ist das experimentell gefundene Verhältnis dieser Temperaturen gleich 2·93 bis 2·98. Aus diesem Werte darf man mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Wert von b_g bei diesen beiden so weit auseinanderliegenden Temperaturen derselbe ist. Wenn ich daher fortfahre, über Kompressibiltät der Moleküle zu reden, so thue ich das nur mit Vorbehalt, aber doch in der Erwartung, dass diese Frage durch weitere Untersuchungen entschieden werden möge, wenn zuverlässigere Werte für b bei den sehr verschiedenen Temperaturen bei der Berechnung der Werte für die Koëffizienten der Gleichung zu Grunde gelegt werden können.

Nehmen wir das Resultat, dass die Temperatur keinen Einfluss auf den Wert von b hat, als völlig korrekt an, so kann $\left(\frac{T dp}{p\, dT}\right)_k$ auf folgende Form gebracht werden:

$$\left(\frac{T dp}{p\, dT}\right)_k = \frac{1}{1 - {}^3/_4 \frac{1-\alpha}{1-\alpha-\beta}}.$$

Zwischen $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ und $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ finden wir folgende Beziehung:

$$\left(\frac{pv}{RT}\right)_k \cdot \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{{}^3/_2}{1-\alpha-\beta}.$$

Wird b konstant gehalten, so ist $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = {}^3/_8$ $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 4$, und das Produkt ergiebt ${}^3/_2$, den Wert des zweiten Gliedes, wenn $\alpha = \beta = 0$ ist.

Ist $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = {}^1/_{3{\cdot}4}$ und $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right) = 6{\cdot}7$, wie wir sie für CO_2 berechnet haben, so finden wir $1 - \alpha - \beta = 0{\cdot}762$ ganz in Übereinstimmung mit den früher angenommenen Werten von α und β.

Also behält die Zustandsgleichung zwei Parameter, a und b, bei. Für a haben wir angenommen, dass dieser Wert konstant ist, aber für b, dass er von drei Konstanten abhängig ist, nämlich b_g, b_0 und f.

Vermittelst der gegebenen Beziehung zwischen b und den drei Konstanten, von denen b abhängt, sind die drei Grössen b_k, α und β bestimmt (wir werden sofort auf diese Bestimmung zurückkommen). Das

[1]) Quelques remarques etc. Arch. Néerl. **5**, 439.

Experiment giebt vier Daten, aus denen umgekehrt die vier unbekannten Grössen a, b_k, α und β berechnet werden können. Die vier experimentellen Daten sind v_k, p_k, RT_k und $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$, wofür wir auch p_k, RT_k, $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ und $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ setzen können.

Die beiden zuletzt angeführten sind numerische Werte und daher unabhängig von a und b_k. Setzen wir $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = x$ und $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = y$, so berechnen wir α und β aus den beiden Gleichungen:

$$y = \frac{1}{1 - \frac{3}{4}\frac{1-\alpha}{1-\alpha-\beta}},$$

$$x = \frac{3}{2}\frac{1}{1-\alpha-\beta} - \frac{9}{8}\frac{1-\alpha}{(1-\alpha-\beta)^2}.$$

Das Resultat ist:

$$\alpha = 1 - \frac{2\left(1-\frac{1}{y}\right)}{xy},$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{2} - \frac{2}{y}}{xy}.$$

Sind obige Überlegungen völlig richtig, so muss β von derselben Grössenordnung sein wie α, und zwar kleiner als α.

Um b_k zu berechnen, müssen wir die Gleichung:

$$b_k = \frac{RT_k}{8p_k}\frac{1+2(\alpha+\beta)}{(1-\alpha-\beta)^2}(1-\alpha-4\beta)$$

benutzen.

Ist $\alpha = \beta = 0$, so erhalten wir die bekannte Gleichung:

$$b = \frac{RT_k}{8p_k}.$$

Vermittelst der obigen Werte von α und β für CO_2 finden wir:

$$b_k = \frac{RT_k}{6{\cdot}807\,p_k}.$$

Hieraus berechnen wir $b_k = 0{\cdot}00225$, woraus dann für b_g der Wert $0{\cdot}002615$ folgt.

Also durch Einführung der Grössen x und y sollte es möglich sein, b_k aus $b_k = \frac{RT_k}{p_k}\left(x - \frac{1}{y}\right)$ zu berechnen.

Aus $x = \frac{1}{3{\cdot}4}$ und $y = 6{\cdot}7$ berechnen wir $b_k = \frac{RT_k}{p_k}\frac{1}{6{\cdot}9}$, woraus folgt: $b_k = 0{\cdot}00222$ und $b_g = 0{\cdot}00258$.

Die Grösse a kann berechnet werden aus der Gleichung:

$$\frac{(RT_k)^2}{p_k} = \frac{64}{27}\, a \frac{(1-\alpha-\beta)^4}{(1-\alpha)(1-\alpha-4\beta)},$$

welche für a den Wert 0·00855 ergiebt. Führen wir die Grössen x und y statt α und β ein, so haben wir für die Berechnung von a die Gleichung:

$$a = \frac{(RT)^2}{p_k}\, x^2(y-1).$$

Sind x und y, resp. gleich $\frac{1}{3{\cdot}4}$ und 6·7, so erhalten wir für a den Wert 0·008484, also einen ungefähr 3% niedrigeren, als wir für die Berechnung der Werte von b angenommen haben.

Als wir das kritische Volum von Kohlensäure bestimmten, beobachteten wir (S. 22), dass den Gleichungen (5) und (4) (S. 20) nicht vollständig genügt wurde, wenn für f der Wert 2 und für b_0 der Wert 0·0007 angenommen wurde.

Dies kann in erster Linie daher rühren, dass wir Gleichung (4) nur als eine Annäherung ansehen können. Aber selbst, wenn wir dies zugeben, bleibt es wünschenswert, zu untersuchen, wie weit solch eine Gleichung eine Übereinstimmung der Beobachtung und Rechnung ermöglicht. Deshalb habe ich untersucht, welche Werte f und b_0 in Gleichung (4) haben müssten, um die Übereinstimmung vollständig zu machen.

Es erfordert dies eine grössere Rechnung. Zu dem Zweck habe ich Gleichung (5) auf eine andere Form gebracht. Es sei die Grösse $\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^2$ durch x dargestellt, so finden wir aus (4):

$$\frac{v-b}{b_g-b_0} = \frac{\sqrt{x}}{f(1-x)}$$

und:

$$\frac{v}{b_g-b_0} = \sqrt{x}\left\{1+\frac{1}{f(1-x)}\right\} + \frac{b_0}{b_g-b_0}.$$

Setzen wir μ statt $\frac{b_0}{b_g-b_0}$, so ist:

$$\frac{v-b}{v} = \frac{1}{1+f(1-x)\left(1+\frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)}.$$

Nun kann $\frac{db}{dv}$, wofür wir den Wert:

$$\frac{db}{dv} = \frac{1}{1 + f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0}\right)^2\right]}$$

gefunden haben, auch in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$\frac{db}{dv} = \frac{1}{1 + \frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}},$$

und demgemäss:

$$1 - \frac{db}{dv} = \frac{\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}}{1 + \frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}}.$$

Für:

$$-\frac{v-b}{2}\,\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}} = \frac{db}{dv}\,\frac{f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{v_g-b_0}\right)^2\right] - f\left(\frac{v-b}{v-b_0}\right)^3 f\frac{(1-x)^2}{1+x}}{1 + f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2 + \left(\frac{v-b}{v_g-b}\right)^2\right]}$$

finden wir:

$$-\frac{v-b}{2}\,\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}} = \frac{\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2} - \frac{1}{f}\frac{1}{(1-x)(1+x)}}{\left\{1 + \frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}\right\}^2}.$$

Führen wir diesen Wert in (5) ein, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\frac{{}^3/_2}{1 + f(1-x)\left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{\frac{1}{f^2}\frac{(1+x)^2}{(1-x)^4} + \frac{1}{f}\frac{1}{(1+x)(1-x)}}{\left\{1 + \frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}\right\}^2},$$

oder:

$$\frac{{}^3/_2}{1 + f(1+x)\left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{1 + f\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3}{\left\{1 + f\frac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2}.$$

Hier haben wir eine Beziehung zwischen den drei Grössen f, x und μ. Durch Benutzen des Wertes, den $\alpha = \frac{db}{dv}$ haben muss, damit die kritischen Grössen richtig wiedergegeben werden, haben wir eine Beziehung zwischen f und x. Es sei: $\frac{1}{1 + \frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}} = 0{\cdot}132$, dann ist:

$$f\frac{(1-x)^2}{1+x} = 0{\cdot}152 \text{ und } \left\{1 + f\frac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2 = 1{\cdot}327.$$

Wir schreiben daher:

$$\frac{1{\cdot}9905}{1+f\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3} = 1 + f(1-x)\left(1+\frac{\mu}{\sqrt{x}}\right).$$

Setzen wir $f = 2$, so erhalten wir $1 - x = 0{\cdot}358$ und können μ berechnen. Mit Hilfe dieser Daten erhalten wir $\mu = 0{\cdot}284$, wogegen die für b aufgestellte Gleichung den Wert $^7/_{19} = 0{\cdot}368$ enthielt. Hätten wir diesen Wert von μ beibehalten, so hätten wir f berechnen können, und hätten dann nicht 2, sondern **1·8** gefunden.

So ist also keine vollständige Übereinstimmung vorhanden. Ob dies nun involviert, dass die angegebene Gleichung nur eine Annäherung ist, oder ob die unvollständige Übereinstimmung die Folge der sicherlich nicht absoluten Genauigkeit der Beobachtung ist, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

So habe ich das Resultat der Reihe der b-Werte, die für $t = 13^0$ angegeben wurden, unerklärt lassen müssen. Die Reihe stimmt genau überein mit den Werten einer Formel von der oben angegebenen Form, wie aus den folgenden Daten hervorgeht. Es sei wieder $f = 2$, aber $b_0 = 0{\cdot}0008$, und $b_g - b_0$ sei unbekannt. Dann finden wir, indem wir mit dem kleinsten Volum anfangen:

Flüssige Volume

v	$b_g - b_0$
$v = 0{\cdot}0020527$	$0{\cdot}00165$
20937	164
21822	1635
22234	161
22647	1622

Gasvolume.

v	$b_g - b_0$
12933	1654
13036	160
13964	168

Obgleich diese Daten beweisen, dass der flüssige Teil der Isothermen und der gasförmige genau derselben Gleichung folgen, so bleibt doch unerklärt, dass b_0 hier grösser gefunden wird, als in der Reihe von Werten bei höherer Temperatur. In Wirklichkeit ist $b_g = 0{\cdot}00165 + 0{\cdot}0008 = 0{\cdot}00245$ für diese Reihe; aber der Unterschied zwischen diesem Wert und **0·0026**, den wir bei etwas über 30^0 erhalten, kann auch nicht erklärt werden.

Schliesslich will ich noch auf ein Ergebnis der Gleichung für b hinweisen.

Schreiben wir:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b_0 - \dfrac{fRT}{p + \dfrac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)}},$$

oder:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b_0) + fRT \frac{\alpha(b - b_0)}{p + \dfrac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)} = (1 + f)RT,$$

so ist klar, dass bei sehr grossen Dichten, wenn $\alpha(b - b_0)$ ein sehr kleiner Teil von $p + \frac{a}{v^2}$ geworden ist, die Zustandsgleichung in $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b_0) = (1 + f)RT$ übergeht.

Die Bedingungen nähern sich immer mehr denen, für welche die komplexen Moleküle als in einzelne Atome zerfallen betrachtet werden können. Mit dem Verschwinden der Atomkräfte wird die Art der Bewegung natürlich mehr und mehr einer freien Bewegung der Atome in allen Richtungen zustreben und daher einem Wert der spezifischen Wärme, als wären ebenso viele Moleküle vorhanden, wie wir Atome annehmen würden.

Für die flüssige Phase haben wir keine experimentellen Daten in dieser Beziehung. Aber für feste Körper, weist das Gesetz von Dulong und Petit darauf hin. Zudem müssen wir mit Boltzmann für feste Körper annehmen, dass die spezifische Wärme zweimal so gross sein wird wegen der Eigenschaft fester Körper, jeden materiellen Punkt an einem bestimmten Orte festzuhalten. Dieser doppelte Betrag wird jedoch im flüssigen Zustand nicht gefunden.

Der Betrag von $\dfrac{\alpha(b - b_0)}{p + \dfrac{a}{v^2}}$ wird aus der Gleichung:

$$\frac{b - b_0}{v - b} = \frac{f\dfrac{RT}{v - b}}{p + \dfrac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)} = \frac{f}{1 + \dfrac{\alpha(b - b_0)}{p + \dfrac{a}{v^2}}}$$

oder: $$\frac{\alpha(b - b_0)}{p + \dfrac{a}{v^2}} = f\frac{v - b}{b - b_0} - 1$$ berechnet.

Für $v = 0{\cdot}0020527$, $b_0 = 0{\cdot}0008$ und $f = 2$ erhalten wir dafür fast $0{\cdot}275$.

Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Zinn-Zinklegierungen.

Von

E. Maey.

Die spezifischen Gewichte der Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zinklegierungen sind von Riche und Mallet[1]) untersucht worden. Für grossen Kupfergehalt zeigen sie eine gute, für geringen Kupfergehalt aber eine so schlechte Übereinstimmung, dass sie auch nur, soweit sie übereinstimmen, in die physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein aufgenommen worden sind.

Diese Bestimmungen zeigen, dass beide Legierungsarten beim Zusammenschmelzen eine bedeutende Volumkontraktion aufweisen. Das theoretische Interesse, das dadurch diese Legierungen bei der Aufsuchung von Verbindungen unter den Legierungen haben, hat mich veranlasst, die spezifischen Gewichte, bezw. Volume, von neuem zu bestimmen, besonders für solche Zusammensetzungen, für die bis jetzt keine sicheren Resultate gewonnen sind.

Über die Art der Herstellung der von mir untersuchten Legierungen gebe ich in Kürze folgende Mitteilungen. Die Metalle Kupfer, Zinn und Zink waren als chemisch rein von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO., bezogen. Stücke der Legierungen von ca. 10 g wurden im gewünschten Verhältnis der Bestandteile in kleinen Porzellantiegeln der Berliner Manufaktur Nr. 000, die durch einen Gipsdeckel geschlossen wurden, auf Kohlenfeuer zusammengeschmolzen. Die Zinn-Zink- und Kupfer-Zinnlegierungen zeigten nach dem Zusammenschmelzen nur so geringe Verluste, dass ihre Zusammensetzung aus den ursprünglich verwendeten Bestandteilen berechnet werden konnte. Die Kupfer-Zinklegierungen dagegen wiesen infolge der Verdampfung des Zinks Verluste von einigen Dezigrammen auf. Diese Verluste können aber allein auf das Zink in Anrechnung gebracht werden, so dass eine nachherige Analyse auch hier unnötig ist.

[1]) Landolt und Börnstein, Physik.-chemische Tabellen 64b und ausführlicher: Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie 6, 403.

Bei den Wägungen in Wasser mussten vor allem Hohlräume in den Legierungen vermieden werden; solche fanden sich besonders bei den Kupfer-Zinklegierungen dicht unter der Oberfläche vor; sie wurden frei gelegt, die Luft vor der Wägung in Wasser durch Kochen in Wasser aus ihnen ausgetrieben, wobei sie sich mit Wasser füllten. Hierbei wurde es aber vermieden, grössere Stücke abzubrechen, da das ganze Stück nicht immer vollkommen homogen ist. Daher musste auch eine Analyse von kleineren Probestücken von vornherein als wertlos ausgeschlossen werden.

Da mir die Abhandlungen von Riche und Mallet über ihre Dichtebestimmungen nicht zugänglich waren, so kann ich nur die Vermutung aussprechen, dass ihre ungenauen Resultate entweder durch eine derartig falsche Analyse oder durch die oben erwähnten Hohlräume bedingt gewesen sind.

1. Die Kupfer-Zinnlegierungen.

Die Angaben von Mallet und Riche zeigen bis ca. 20 % Zinn eine Übereinstimmung, wie sie bei dem schwankenden spezifischen Gewicht des Kupfers nicht besser sich erwarten lässt. Über 20 % Zinn sind die Angaben nach Mallet erheblich kleiner als die von Riche, und zwar, wie es ein Vergleich mit den von mir beobachteten Werten zeigt, sind die von Mallet zu klein, die von Riche aber, ausgenommen die letzte für 50 % Zinn, welche zu gross ist, sonst richtig. Ich benutze daher im folgenden zur vollständigen Beschreibung der spezifischen Gewichte aller Kupfer-Zinnlegierungen bis zu 25 % Zinn die Angaben von Riche. Ich selbst habe auf die Untersuchung dieser Legierungen mit geringem Zinngehalt wegen der Übereinstimmung von Riche und Mallet verzichtet und mich auf die mit 28 % Zinn und mehr beschränkt.

2. Die Kupfer-Zinklegierungen.

Auch die Beobachtungen der Dichte dieser Legierungen nach Mallet sind teilweise so wenig in sich übereinstimmend, dass sie nur zum Teil als brauchbar in die physikalisch-chemischen Tabellen aufgenommen sind. Aber auch dabei sind noch einige unrichtige Werte mit untergelaufen. Bis zu 51 % Zink zeigen sie noch ziemlich gute Übereinstimmung sowohl in sich als auch mit zwei von mir angestellten Beobachtungen. Darüber hinaus sind richtige und unrichtige Angaben wechselnd. Zur vollständigen Beschreibung des spezifischen Gewichts aller Kupfer-Zinklegierungen benutze ich daher die Angaben von Mallet bis zu 33·82 % Zink, dazu meine Beobachtungen von 19·8 bis 100 % Zink.

3. Die Zinn-Zinklegierungen.

Da ich über die Dichte dieser Legierungen in der Litteratur keine Angaben finden konnte, habe ich dieselbe für drei verschiedene Zusammensetzungen selbst bestimmt. Diese Bestimmungen genügen, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe[1]), um mit grosser Annäherung die Dichte dieser Legierungen für alle möglichen Zusammensetzungen zu beschreiben.

Die von mir als neue Bestimmungen angegebenen Werte der Dichte *d* gelten für Zimmertemperaturen von 10—20° bezogen auf Wasser von 4°.

Die gute Übereinstimmung der in den folgenden Tabellen angegebenen Werte ist am schnellsten zu ersehen aus der graphischen Darstellung der spezifischen Volume dieser Legierungen[2]).

Cu — Sn.

Nach Riche:	
°/₀ *Sn*	*d*
3·8	8·79
5·6	8·78
7·4	8·76
9·0	8·76
10·7	8·80
12·3	8·81
13·8	8·87
25·0	8·83
[50·0	8·79]
Neue Bestimmungen:	
28	8·903
39·2	8·980
42	8·791
56	8·357
59	8·210
70·3	7·972
78·4	7·726
80	7·735
100	7·284

Cu — Zn.

Nach Mallet:	
°/₀ *Zn*	*d*
0	8·667
9·3	8·605
10·2	8·607
11·4	8·633
12·7	8·587
14·6	8·591
[17·0	8·415]
20·4	8·448
25·4	8·397
33·8	8·299
[50·5	8·230]
Neue Bestimmungen:	
0	8·862
19·8	8·459
52·4	8·149
53·5	8·143
61·4	7·976
63·7	7·951
65·4	7·904
67·1	7·873
67·8	7·878
68·4	7·833
76·4	7·714
85·0	7·595
87·9	7·481
94·1	7·311
100	7·087

Sn — Zn.

Neue Bestimmungen:	
°/₀ *Zn*	*d*
0	7·284
25	7·233
50	7·190
75	7·110
100	7·087

[1]) Diese Zeitschr. dieser Band 295 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. dieser Band 300—302, Fig. 5 u. 6 (1901).

Remscheid, Juni 1901.

Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen.

Von

E. Maey.

(Mit 7 Figuren im Text.)

1. Frühere Bestimmungen von Verbindungen unter den Legierungen.

Die Frage, ob sich unter den Legierungen der Metalle solche finden, die weder als gewöhnliche Gemische, noch als Lösungen, sondern als chemische Verbindungen aufzufassen sind, ist in letzter Zeit wieder Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen. Da eine Abscheidung derartiger Verbindungen aus dem Überschuss eines der sie zusammensetzenden metallischen Elemente kaum möglich ist, so besteht die Methode der Aufsuchung allgemein in folgendem.

Es sei E eine quantitativ bestimmbare Eigenschaft der Legierung. Diese ist eine stetige Funktion der Zusammensetzung, die wir durch p, den $^0/_0$-Gehalt an einem Bestandteil, bestimmen. Dann ist auch $\frac{dE}{dp}$ im allgemeinen noch stetig, nur für einzelne Werte p kann $\frac{dE}{dp}$ unstetig sein.

Was uns nun berechtigt, für solche Werte p chemische Verbindungen anzunehmen, das bedarf allerdings für jede Eigenschaft E besonderer Betrachtungen. Nehmen wir z. B. für E den Schmelzpunkt, so ergiebt sich auch für die eutektische Legierung nach Kapp[1]) eine Unstetigkeitsstelle von $\frac{dE}{dp}$, obwohl diese nicht als Verbindung aufzufassen ist.

Berthelot[2]) benutzte zu derartigen Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbers mit Natrium und Kalium für E die Verbindungswärme.

[1]) Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen. Dissert. Königsberg i. Pr. 1901.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **18**, 433 (1879).

Ebendiese hat neuerdings A. Galt[1]) benutzt, um unter den Kupfer-Zinklegierungen eine Verbindung aufzudecken.

Herschkowitsch[2]) hat zur Untersuchung einer grossen Zahl von Legierungen ihre Stellung in der elektrischen Spannungsreihe herangezogen. Diese Untersuchung weist in mehreren Fällen deutlich auf die Existenz von Verbindungen hin.

Wie brauchbar für diesen Zweck eine dritte Eigenschaft, das spezifische Volum, ist, habe ich in einer Untersuchung über die Verbindungen des *Li*, *Na* und *K* mit *Hg* nachgewiesen[3]). Dieser Erfolg hat Veranlassung gegeben, auch die Amalgame von ***Ba*** und ***Sr*** auf ihr spezifisches Volum hin zu untersuchen. Langbein[4]) hat gezeigt, dass diese ein ganz entsprechendes Verhalten aufweisen. Die deutlichen Kontraktionen lassen sowohl bei den *Ba*-Amalgamen wie auch bei den *Sr*-Amalgamen auf die Existenz von mindestens zwei Verbindungen schliessen ($BaHg_{11}$, $BaHg$, $SrHg_{11}$ und $SrHg$).

Da drängt sich die Frage auf: Was liefert eine derartige Untersuchung bei den übrigen Metalllegierungen, deren spezifisches Volum oder Gewicht schon durch ältere Arbeiten festgestellt ist. Wir finden die meisten ihrer Resultate in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein zusammengestellt. Das umfangreichste Material zu diesem Gegenstande liefert eine Abhandlung von Matthiessen[5]). Ein dort angestellter Vergleich der Resultate mit den theoretischen Interpolationsformeln führte zu keiner erkennbaren Gesetzmässigkeit. So gilt denn bis heute noch, wie dies auch Herschkowitsch[6]) hervorhebt, das spezifische Gewicht der festen Körper als eine für solche Untersuchungen wenig brauchbare Grösse, und diese Ansicht wird befestigt durch die bekannte Thatsache, dass für dasselbe Metall bei verschiedener mechanischer Behandlung, wie z. B. beim Kupfer, sich auch verschiedene spezifische Gewichte ergeben.

Dass aber die bisherigen doch so zahlreichen Beobachtungen noch nicht deutlich die vorhandenen Gesetzmässigkeiten haben erkennen lassen, liegt ausser einigen irrtümlichen Bestimmungen auch daran, dass bei den die Beobachtungen verwertenden theoretischen Untersuchungen das spezifische Gewicht statt des spezifischen Volums verwertet ist. Die

---

[1]) Phil. Mag. (5) **49**, 405 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 123 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **29**, 119 (1899).

[4]) Beiträge zur Kenntnis der Amalgame. Dissertation Königsberg i. Pr. 1900.

[5]) Pogg. Ann. **110**, 21 (1860).

[6]) Diese Zeitschr. **27**, 128 (1898).

Vorzüge dieses Begriffs vor dem meist bisher verwendeten spezifischen Gewicht sind eingehend von Ostwald[1]) auseinandergesetzt worden.

Im folgenden will ich daher das spezifische Volum der Legierungen als Funktion des $^0/_0$-Gehaltes an einem Bestandteil an den schon vorliegenden Beobachtungen untersuchen mit Rücksicht auf die unter den Legierungen sich vorfindenden chemischen Verbindungen.

Die dieser Untersuchung zu Grunde liegenden Betrachtungen habe ich eingehend dargestellt in meiner Arbeit über die Verbindungen des *Li*, *Na* und *K* mit *Hg*[2]). Ich fasse daher hier nur das Ergebnis derselben folgendermassen zusammen.

Das spezifische Volum eines Gemisches zweier Stoffe (1) und (2) ist mit gewisser Annäherung eine lineare Funktion des $^0/_0$-Gehalts p des Gemisches an einem der beiden Stoffe, z. B. p_2:

$$v = v_1 + (v_2 - v_1)\frac{p_2}{100}.$$

Dabei wollen wir unter einem Gemisch sowohl ein mechanisches Gemenge wie auch eine Lösung verstehen, nur eine chemische Verbindung soll ausgeschlossen bleiben.

Die thatsächlichen, aber geringen Abweichungen von dieser sogen. Mischungsformel lassen keinen Wert von p_2 dadurch ausgezeichnet erscheinen, dass $\frac{dv}{dp_2}$ unstetig ist.

Zeigen aber die Kompositionen eine erhebliche Volumänderung, so ist auf die Existenz einer chemischen Verbindung unter ihnen zu schliessen, deren Zusammensetzung sich dann meist durch die Unstetigkeit von $\frac{dv}{dp_2}$ für den zugehörigen Wert von p_2 verrät.

Erhalten wir mehrere Unstetigkeitsstellen, so ist auf die gleiche Zahl von Verbindungen zu schliessen. Umgekehrt lässt sich jedoch nicht schliessen, dass bei einem Fehlen solcher Unstetigkeitsstellen oder Volumänderungen Verbindungen nicht existieren. Es können Verbindungen vorhanden sein, die sich durch eine deutliche Volumänderung nicht auszeichnen.

2. Die spezifischen Volume der Legierungen.

Nach den oben angegebenen Gesichtspunkten können alle binären Metalllegierungen, über deren spezifisches Gewicht genügend vollständige Beobachtungen vorliegen, in zwei Gruppen geordnet werden.

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 782.

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 119 (1899).

Die erste enthält solche Legierungen, deren spezifisches Volum mit grosser Annäherung sich nach der Mischungsformel berechnen lässt. Die geringen Abweichungen lassen keinen Schluss auf die Existenz von Verbindungen zu. Ich stelle diese in drei Tabellen zusammen. Zu jedem Paar von Elementen gebe ich ihre Mischungsformel für das spezifische Volum $v = a + bp$, worin p den $^0/_0$-Gehalt am zweiten Element bedeutet. Δv ist die grösste mit Sicherheit beobachtete positive oder negative Differenz gegen die Formel.

I. Legierungen
mit sowohl positiven wie negativen Abweichungen.

	$v = a + b \cdot p$	Δv	p für Δv	$\frac{\Delta v}{v}$
Bi, Sb	0·10181 + 0·0004715 p	— 0·00013	37·1	— 0·001
		+ 0·00003	22·7	+ 0·0003
Bi, Sn	0·10181 + 0·0003530 p	+ 0·00105	3·3	+ 0·010
		— 0·00058	62·5	— 0·005
Cd, Sn	0·11554 + 0·0002156 p	+ 0·00063	80·5	+ 0·005
		— 0·00012	14·7	— 0·001
Pb, Sn	0·08811 + 0·0004900 p	+ 0·00085	16·0	+ 0·009
		— 0·00073	69·5	— 0·006
Pb, Ag	0·08791 + 0·0000760 p	+ 0·00064	11·5	+ 0·007
		— 0·00045	67·6	— 0·005
Ag, Cu	0·0948 + 0·000176 p	+ 0·0007	5·6	+ 0·0074
		— 0·0003	50·35	— 0·0030
Au, Cu	0·05191 + 0·000605 p	+ 0·0004	6·8	+ 0·007
		— 0·00003	1·99	— 0·0006
Au, Ag	0·05191 + 0·0004309 p	+ 0·00016	76·5	+ 0·002
		— 0·00007	12·0	— 0·001
Au, Sn	0·05191 + 0·0008520 p	+ 0·00108	37·0	+ 0·013
		— 0·00104	22·7	— 0·015
Ir, Pt	0·04461 + 0·0000190 p	— 0·00011	66·7	— 0·002
		+ 0·00007	95·0	+ 0·002

II. Legierungen, welche nur Kontraktionen aufweisen.

	$v = a + b \cdot p$	Δv	p für Δv	$\frac{\Delta v}{v}$
Bi, Cd	0·10181 + 0·0001373 p	— 0·00015	51·8	— 0·001
Ag, Bi	0·0955 + 0·000063 p	— 0·0004	49·0	— 0·004
Hg, Pb	0·07368 + 0·0001422 p	— 0·00080	50·8	— 0·010
Hg, Sn	0·07366 + 0·0006345 p	— 0·00091	53·7	— 0·009

III. Legierungen, welche nur Dilatationen aufweisen.

	$v = a + b \cdot p$	Δv	p für Δv	$\frac{\Delta v}{v}$
Sn, Sb	0·13710 + 0·0001187 p	+ 0·0011	51·4	+ 0·007
Sn, Zn	0·13710 + 0·000040 p	+ 0·0005	75	+ 0·005
Pb, Cd	0·08791 + 0·0002763 p	+ 0·00035	8·3	+ 0·004
Pb, Sb	0·08791 + 0·0006106 p	+ 0·00100	54·1	+ 0·009

Die hier benutzten Beobachtungen finden sich fast alle in den physikalisch-chemischen Tabellen von **Landolt** und **Börnstein** mitgeteilt. Nur für die *Sn-Zn*-Legierungen habe ich eigene Beobachtungen[1]) benutzt, da ich sonst in der Litteratur keine auffinden konnte.

Die gefundenen Volumänderungen sind durchweg klein; sie bleiben in den allermeisten Fällen kleiner als 1 % des Volums und übertreffen diese Grösse nur wenig bei den *Au-Sn*-Legierungen. Sie lassen daher aus ihrem Volum einen Schluss auf die Existenz chemischer Verbindungen nicht zu.

Haben aber vielleicht andere Methoden schon Verbindungen unter ihnen aufgedeckt? Von den dabei in Betracht kommenden Untersuchungen sind mir folgende bekannt.

A. **Galt**[2]) hat die *Ag-Cu*-Legierungen auf Verbindungswärmen untersucht, diese aber gleich Null gefunden.

Herschkowitsch[3]) beobachtete zwar bei den *Cd-Sn*- und *Sn-Zn*-Legierungen Verbindungswärmen, jedoch giebt er selbst zu, dass diese seine Beobachtungen nicht umfangreich und beweisend genug sind, zumal ihre Resultate im Gegensatz stehen zu seinen wichtigeren Beobachtungen der elektrischen Spannungen der Metalllegierungen. Diese lassen unter den *Cd-Sn*- und *Sn-Zn*-Legierungen Verbindungen nicht erkennen, ebenso wenig auch bei den *Ag-Cu*-, *Bi-Cd*- und *Pb-Cd*-Legierungen. Bei diesen Legierungen stehen also die aus der Untersuchung des spezifischen Volums gewonnenen Resultate in gutem Einklang mit denen anderer Methoden.

Ich lasse jetzt die Legierungen der zweiten Gruppe folgen, welche alle mehr oder weniger grosse Abweichungen in gesetzmässiger Weise von den nach der Mischungsformel berechneten Volumwerten aufweisen, und zwar sämtlich Kontraktionen. Die spezifischen Volume lassen sich jedoch meist durch zwei lineare Gleichungen darstellen, deren gemeinschaftliche Lösung für p die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ und damit dann auch die Zusammensetzung der gesuchten Verbindung angenähert bestimmt.

Die Grösse der Kontraktion und die Bedeutung der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ werden durch die beigefügten graphischen Darstellungen von $v = f(p)$ veranschaulicht.

---

[1]) Diese Zeitschr. dieser Band 291 (1901). [2]) Phil. Mag. (5), **49**, 405.

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 161 (1898).

1. Zinn-Silberlegierungen[1]).

p	v		v'	$v - v'$
0	0·1371	$v' = 0{\cdot}1371 - 0{\cdot}000490\,p$	0·1371	0
4·92	0·1347		0·1347	0
9·38	0·1324		0·1325	— 0·0001
13·43	0·1304		0·1305	— 0·0001
23·7	0·1256		0·1255	+ 0·0001
31·8	0·1216		0·1215	+ 0·0001
47·8	0·1133		0·1135	— 0·0002
65·1	0·1052		0·1052	0
78·9	0·10046	$v' = 0{\cdot}1192 - 0{\cdot}000237\,p$		
100	0·0955			

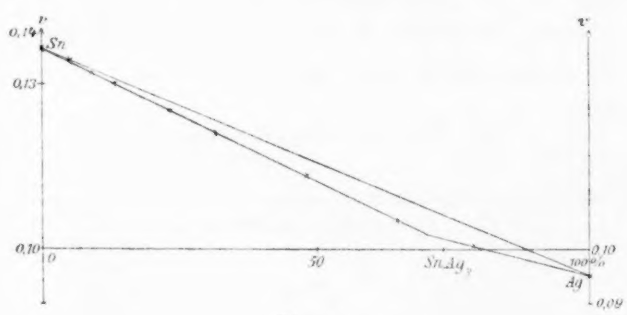


Fig. 1.

Die bedeutende Kontraktion (= 0·005 oder $^1/_{20}$ des Volums) bei ca. 70 % Silber lässt mit Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung schliessen. Die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ ergiebt sich bei $p = 70{\cdot}8$, während $SnAg_3$ 73·2 % Silber enthalten sollte. Auch von Herschkowitsch ist die Existenz einer Verbindung festgestellt, als solche aber $SnAg_4$ bestimmt.

2. Wismut-Goldlegierungen[1]).

p	v		v'	$v - v'$
0	0·10181	$v' = 0{\cdot}10181 - 0{\cdot}0005880\,p$	0·10181	0
2·4	0·10058		0·10040	+ 0·00018
4·6	0·09925		0·09911	+ 0·00014
10·6	0·09568		0·09558	+ 0·00010
19·2	0·09070		0·09052	+ 0·00018
32·2	0·08287		0·08287	0
48·7	0·07461	$v' = 0{\cdot}09617 - 0{\cdot}0004426\,p$	0·07461	0
65·5	0·06737		0·06718	+ 0·00019
100	0·05191		0·05191	0

[1] Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 30—35 (1860).

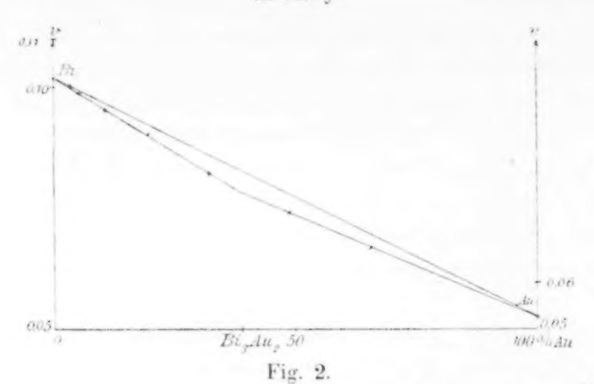


Fig. 2.

Die grösste Kontraktion an der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ bei $p =$ 38·8 % *Au* beträgt 0·003 oder $^1/_{27}$ des Volums. Bi_3Au_2 erfordert 38·9 % *Au*.

3. Blei-Goldlegierungen[1]).

p	v		v'	$v - v'$
0	0·08790	$v' = 0·08790 - 0·0003947\,p$	0·08790	0
8·7	0·08445		0·08447	— 0·00002
16·0	0·08147		0·08158	— 0·00011
19·2	0·08035		0·08032	+ 0·00003
23·9	0·07851		0·07847	+ 0·00004
32·3	0·07515		0·07515	0
48·8	0·06913	$v' = 0·008553 - 0·0003362\,p$	0·06913	0
65·4	0·06409[2])		0·06354	+ 0·00045[2])
79·2	0·05878		0·05890	— 0·00012
100	0·05191		0·05191	0

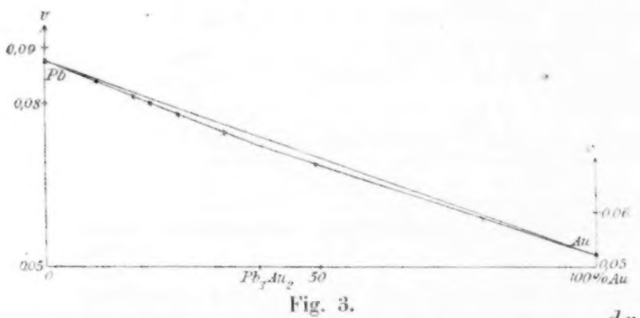


Fig. 3.

Die grösste Kontraktion an der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ bei $p =$ 40·5 % *Au* beträgt 0·0014 oder $^1/_{54}$ des Volums. Pb_3Au_2 erfordert 38·9 % *Au*.

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. **110, 37** (1860).

[2]) Schon von Matthiessen als unsicher angegeben.

4. Wismut-Bleilegierungen[1]).

p	v		$v - v'$	$v - v'$
0	0·10181		0·10181	0
4·8	0·10092		0·10080	+ 0·00012
6·5	0·10068		0·10044	+ 0·00024
11·2	0·09952	$v' = 0{\cdot}10181 - 0{\cdot}0002106\,p$	0·09945	+ 0·00007
20·0	0·09770		0·09760	+ 0·00010
33·4	0·09490		0·09478	+ 0·00012
50·0	0·09128		0·09128	0
66·6	0·08976			
75·0	0·08960			
80·0	0·08938	Für die spezifischen Volume dieser Legierungen lässt sich keine lineare Funktion angeben.		
83·3	0·08932			
92·3	0·08865			
100	0·08791			

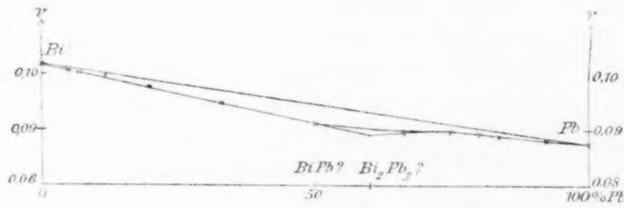


Fig. 4.

Auch hier finden sich Kontraktionen von gleicher Grössenordnung (0·0036 oder $^1/_{25}$ des Volums), so dass man wiederum auf die Existenz einer Verbindung schliessen muss. Der nicht ganz regelmässige Verlauf der Funktion $v = f(p)$ lässt aber nicht mit Sicherheit die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ erkennen. Die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung bleibt unsicher (***BiPb*** oder $\boldsymbol{Bi_2Pb_3}$).

5. Kupfer-Zinklegierungen[2]).

p	v
0	0·1121
9·3	0·1162
10·2	0·1162
11·4	0·1158
12·7	0·1165
14·6	0·1164
19·8	0·1182
20·4	0·1184
25·4	0·1191
33·8	0·1205
52·4	0·1227

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 34 (1860).

[2]) Diese Zeitschr. dieser Band 291 (1901).

p	v
53·5	0·1228
61·4	0·1254
63·4	0·1258
65·4	0·1265
67·1	0·1270
67·8	0·1270
68·4	0·1277
76·4	0·1296
85·0	0·1296
87·9	0·1330
94·1	0·1337
100	0·1411

Zur Darstellung der spezifischen Volume dieser Legierungen lassen sich keine linearen Funktionen angeben.

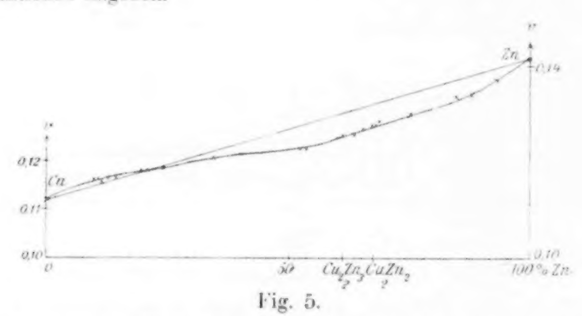


Fig. 5.

Die bedeutende Kontraktion von 0·005 oder $^1/_{25}$ des Volums lässt wiederum auf die Existenz einer Verbindung schliessen. Es lässt sich jedoch keine Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ erkennen. Der Grund dafür ist offenbar der, dass auch Volumänderungen durch Lösung hier zustandekommen, die, wenn sie auch geringer sind als die Kontraktion durch Verbindung, doch die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ verdecken.

Um die Zusammensetzung der gesuchten Verbindung aufzuklären, müssen wir andere Untersuchungen heranziehen.

A. Galt[1]) hat die Verbindungswärmen W der *Cu-Zn*-Legierungen bestimmt und die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dW}{dp}$ bei $p = 62\,^0/_0$ *Zn* gefunden, woraus er auf die Verbindung Cu_2Zn_3 schliesst.

Herschkowitsch[2]) hat aus seinen Beobachtungen der elektrischen Spannungen E die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dE}{dp}$ bei $p = 69\,^0/_0$ *Zn* gefunden und daraus die Verbindung $CuZn_2$ bestimmt.

[1]) Phil. Mag. (5) **49**, 405 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **27**, 142 (1898).

Die Legierungen von 60 bis 70 % *Zn* zeigen ganz neue Eigenschaften, wie sie den Bestandteilen Zink und Kupfer nicht zukommen: eine glänzend weisse Farbe im Gegensatz zu den Kupfer-Zinklegierungen mit ca. 50 % Kupfer und mehr, die man als Messing bezeichnet, einen unebenen, nicht krystallinischen Bruch im Gegensatz zu Zink, eine Härte, welche die des Kupfers, Messings und Zinks weit übertrifft, und grosse Sprödigkeit.

Bei grösserem Zinkgehalt gehen diese Eigenschaften allmählich in die des Zinks über. Bei grösserem Kupfergehalt dagegen scheiden sich immer grössere Mengen gelben Messings ab. Die ersten Spuren beobachtete ich an einem Stück mit 67·8 % *Zn*. Bei anderen Stücken mit weniger *Zn* (61·4 %) waren sie bedeutender. Das Stück mit 54·5 % *Zn* war vollständig gelb.

Auch diese Verhältnisse lassen wohl darauf schliessen, dass die Verbindung dicht bei 67·8 % *Zn* liegt, also $CuZn_2$ mit 67·2 % *Zn* ist.

Das Resultat von A. Galt kann, wie sich aus einer neueren Untersuchung von J. H. Gladstone[1]) ergiebt, dadurch beeinflusst sein, dass einmal bei der Auflösung der Legierung, das andere Mal der des Gemisches der Elemente Kupfer und Zink verschiedene Mengen der Nebenprodukte (salpetrige Säure und Ammoniak) sich bilden, während Galt ausdrücklich in seiner Arbeit voraussetzt, dass die Endprodukte der Reaktionen in beiden Fällen dieselben seien. Dieser Fall zeigt, wie ausserordentlich schwierig die Bestimmung von Verbindungen aus der Verbindungswärme ist.

6. Kupfer-Zinnlegierungen[2]).

p	v		v'	$v - v'$
0	0·1121			
3·8	0·1138			
5·6	0·1139			
7·4	0·1142	Eine Formel für v' anzugeben, unterlasse ich, da es sich für diese Legierungen durch eine lineare Funktion doch nur ungenau beschreiben lässt.		
9·0	0·1142			
10·7	0·1136			
12·3	0·1135			
13·8	0·1128			
25·0	0·1132			
28	0·1123			
39·2	0·1113	$v' = 0{\cdot}0966 + 0{\cdot}000408\,p$	0·1126	— 0·0013
42	0·1137		0·1137	0
56	0·1197		0·1194	+ 0·0003
59	0·1219		0·1207	+ 0·0012
70·3	0·1254		0·1253	+ 0·0001
78·4	0·1294		0·1286	+ 0·0008
80	0·1294		0·1292	+ 0·0002
100	0·1374		0·1274	0

[1]) Proc. Phys. Soc. **17**, 321—329 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. dieser Band 291 (1901).

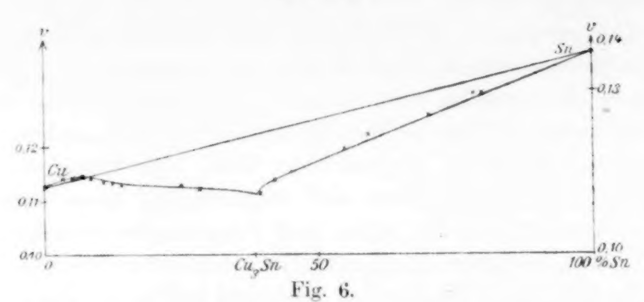


Fig. 6.

Die Funktion $v=f(p)$ besteht hier wieder, wie die graphische Darstellung zeigt, im wesentlichen aus zwei linearen Funktionen: die eine reicht von $p=0$ bis $p=39$, die andere von $p=39$ bis $p=100$. Die bedeutende Kontraktion, die für $p=39$ besteht ($=0{\cdot}012$ oder $^1/_{10}$ des Volums), und der Sprung von $\frac{dv}{dp}$ bei $p=39$ lassen mit Sicherheit auf die Verbindung Cu_3Sn schliessen.

Auch Herschkowitsch hat aus seinen Spannungsmessungen auf die Verbindung Cu_3Sn geschlossen.

7. Antimon-Eisenlegierungen[1]).

p	v		v'	$v-v'$
0	0·1492	$v' = 0{\cdot}1492 - 0{\cdot}000888\,p$	0·1492	0
18·48	0·1387		0·1328	+ 0·0059
25·69	0·1264		0·1264	0
34·20	0·1239	$v' = 0{\cdot}1145 + 0{\cdot}0001404\,p$	0·1193	+ 0·0046
35·42	0·1205		0·1295	+ 0·0010
43·12	0·1205		0·1206	— 0·0001
55·02	0·1225		0·1222	+ 0·0003
61·20	0·1232		0·1231	+ 0·0001
81·20	0·1282		0·1259	+ 0·0023
100	0·1285		0·1285	0

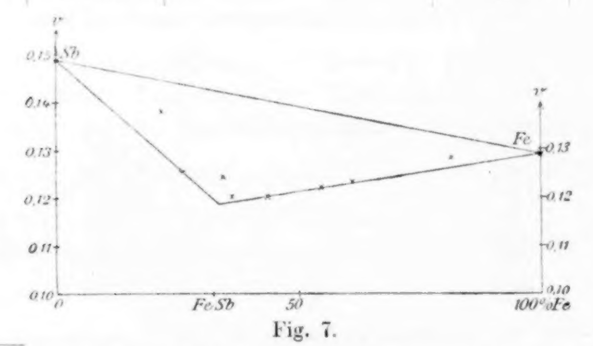


Fig. 7.

[1]) Laborde, Compt. rend. **123**, 227—228 (1896). — Journal de Phys. (3) **5**, 547—548.

Laborde hat in seiner Arbeit: „Sur la densité et sur la chaleur specifique moyenne entre 0° et 100° des alliages de fer et d'antimoine" auf die Verbindung Fe_3Sb_4 mit 26 % *Fe* geschlossen.

Ich habe oben die daraus berechneten spezifischen Volume zusammengestellt. Die bedeutende Kontraktion (0·022 oder $^1/_6$ des Volums) macht die Existenz einer Verbindung zweifellos. Die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ aber scheint, trotz einiger nicht ganz übereinstimmender Beobachtungen, in der Nähe von $p = 33{\cdot}8$ % *Fe* zu liegen, woraus auf *FeSb* mit 32 % *Fe* zu schliessen wäre.

Auch bei den *Fe-Ni*-Legierungen zeigt sich nach J. Hopkinson[1]) eine wesentliche Kontraktion, so dass man auf eine Verbindung schliessen kann. Die Beobachtungen für zwei Legierungen genügen aber nicht, um einen Schluss auf die Zusammensetzung zu gestatten. Die umfangreicheren Beobachtungen der spezifischen Gewichte von Guillaume[2]) aber beziehen sich auf Nickelstahl mit einer Beimengung von *C*, *Si* und *Mn* bis zu 1 %, so dass diese für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar sind.

3. Die Erfolge der Volummethode im Vergleich zu anderen.

Auf Grund der erhaltenen Resultate lohnt es sich zu prüfen, was die angewandte Methode leistet, und was man nicht von ihr zu erwarten hat.

Unter den 25 hier untersuchten Legierungen zeigen 18 nur unbedeutende Volumänderungen, sieben dagegen deutliche Kontraktionen mit je einer Verbindung. Dazu kommen noch die fünf bis jetzt nach dieser Methode untersuchten Amalgame des Natriums, Lithiums, Kaliums, Baryums und Strontiums mit ebenfalls erheblichen Kontraktionen, die daraus auf zusammen 16 Verbindungen schliessen lassen. Wenn seit den Untersuchungen von Matthiessen das spezifische Gewicht nicht zu Untersuchungen in dieser Frage herangezogen ist, so hat das seinen Grund darin, dass unter den von Matthiessen untersuchten Legierungen die meisten zur ersten Gruppe und nur vier zur zweiten Gruppe gehören, deren Kontraktion ebenfalls nicht sehr bedeutend war. Mit der fortschreitenden Untersuchung von Legierungen mehr differenter Metalle dürfte die Volummethode immer weitere Erfolge ergeben.

Umgekehrt darf aber nicht geschlossen werden, dass da, wo keine erhebliche Volumänderung vorhanden ist, auch keine Verbindung existiert. Als Beispiel dafür verweise ich auf die Verbindung KHg_5[3]).

[1]) Proc. Roy. Soc. **50**, 121—122.

[2]) Deutsche Mechaniker-Zeitung 1898, Nr. 18.

[3]) Diese Zeitschr. **29**, 136 (1899).

welche sich durch eine eigenartige Krystallform, aber nicht durch sein spezifisches Volum verrät. Ausserdem ist zu bemerken, dass die benutzten spezifischen Volume für Zimmertemperatur gelten. Wenn aber eine Legierung für diese Temperatur keine wesentliche Kontraktion zeigt, so folgt daraus noch nicht, dass dieses für keine Temperatur der Fall ist. Bei solchen Legierungen könnten durch Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten Verbindungen noch gefunden werden.

Minder sicher als die Existenz der gefundenen Verbindungen ist ihre ermittelte Zusammensetzung. Die Lage der Unstetigkeitsstellen für $\frac{dv}{dp}$ wird durch kleine Fehler der Volumbestimmung nicht unbedeutend verschoben. Dieser Nachteil kommt den anderen Methoden aber ebenfalls zu, infolge der geringeren Sicherheit meist nur in noch höherem Grade. So dürfte die Spannungsänderung, die Herschkowitsch zu der Annahme der Verbindung $SnAg_4$ geführt hat, und die Kontraktion, welche mich $SnAg_3$ annehmen lässt, durch dieselbe Verbindung veranlasst sein. Ich wage es aber nicht zu entscheiden, welche Methode in diesem Falle die Zusammensetzung richtig bestimmt hat. Denn so deutlich auch die Stelle des Spannungsabfalls bei den Beobachtungen von Herschkowitsch bestimmt ist, so scheint doch diese auch nicht immer genau die Zusammensetzung der gesuchten Verbindung zu ergeben. Bei den Kupfer-Zinnlegierungen ist diese Stelle bei einem erheblich grösseren Kupfergehalt zu finden, als der auch von Herschkowitsch angenommenen Verbindung Cu_3Sn entspricht.

Als ein wichtiger Vorzug der Volummethode ist hervorzuheben, dass sie für alle möglichen Zusammensetzungen in gleicher Weise anwendbar ist: sie hat nicht die Schwierigkeit der Methode der Verbindungswärmen, für verschiedene Zusammensetzungen mit verschiedenen Reaktionen rechnen zu müssen, wie sie z. B. bei der Untersuchung der Kupfer-Zinklegierungen mit Salpetersäure auftreten.

Sie versagt nur, wenn das Präparat durch eine porige, blasige Beschaffenheit die Bestimmung des spezifischen Volums unmöglich macht, wie dies z. B. bei den Bestimmungen des spezifischen Volums der Amalgame des Baryums und Strontiums mit einem höheren Gehalt an diesen Metallen der Fall war[1]). Diese Schwierigkeit tritt mehr oder weniger überall da auf, wo der Siedepunkt des einen Metalls nahe dem Schmelzpunkt des anderen liegt, und kann wohl dadurch überwunden werden, dass die Legierungen bei höherem Drucke zusammengeschmolzen werden.

[1]) Langbein, Beiträge zur Kenntnis der Amalgame. Dissertation Königsberg i. Pr. 1900.

Bei der unbeschränkten Anwendbarkeit der Volummethode habe ich daher die Untersuchung niemals auf gewisse Grenzen der Zusammensetzung beschränkt, wie dieses in der Arbeit von Kerp und Böttger[1]) von meinen Untersuchungen über das spezifische Volum der Alkaliamalgame gesagt ist. Meine Untersuchung ergab als die an Quecksilber reichsten Verbindungen $NaHg_5$ und KHg_{11}; die an Quecksilber reicheren Amalgame habe ich, wie dass aus der Arbeit auch hervorgeht, ebenfalls untersucht, nur konnten die von Kerp angegebenen Verbindungen $NaHg_6$, KHg_{14}, KHg_{12} und KHg_{10} durch die Volummethode nicht ermittelt werden.

Wie wichtig aber gerade die Untersuchung des Volums der Alkaliamalgame mit hohem Quecksilbergehalt war, geht daraus hervor, dass sie eine wesentliche experimentelle Stütze der zuerst von Kerp[2]) ausgesprochenen Ansicht ergab[3]), dass die Verbindungen $NaHg_5$ und KHg_{11} als Hydrargyrate mit den Hydraten der Salze zu vergleichen sind.

Nach dem oben Gesagten kann ich die Existenz der Verbindungen $NaHg_6$, KHg_{14}, KHg_{12} und KHg_{10} auf Grund der Volummethode nicht bestreiten, muss sogar noch die Unsicherheit der Zusammensetzung der von mir angegebenen Verbindungen $NaHg_5$ und KHg_{11} zugeben, wie dies auch in meiner Arbeit geschehen ist, wenn ich sie auch nach meinen Untersuchungen als die wahrscheinlichste hinstellen musste.

Ich würde bei einem überzeugenden Nachweis einer etwas anderen Zusammensetzung keinen Anstand nehmen, die von mir angegebene Zusammensetzung KHg_{11} als noch unsicher zurückzuziehen. Leider scheinen mir aber die Resultate von Kerp gerade in dieser Beziehung nicht durchweg überzeugend.

Die von Kerp bei seinen Löslichkeitsversuchen erhaltenen Bodenkörper sind, wie er selbst zugiebt, trotz des scharfen Absaugens nicht frei von flüssigem Amalgam. Aber nicht allein diese äussere Verunreinigung der Krystalle ist bedenklich. Man weiss, dass Krystalle auch innerlich alle möglichen festen, flüssigen und gasförmigen Einschlüsse enthalten können, fremdartige Stoffe, sowie Mutterlauge. Bei diesen Quecksilberverbindungen liegt nun die Möglichkeit nicht fern, dass gerade Quecksilber oder flüssiges Amalgam als Fremdkörper in die Krystalle mit eingeschlossen werden. Dieses dürfte gerade bei niedriger Temperatur um so mehr der Fall sein, da bei ihr sowohl die Krystallisation schneller erfolgt, als auch die Quecksilbermoleküle weniger schnelle Bewegung haben. Zu diesen Bedenken über die Reinheit der Bodenkörper kommt der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 69.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 284 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **29**, 131 (1899).

Umstand, dass die unterscheidenden Merkmale der angegebenen Verbindungen sich auf Differenzen stützen, die nicht viel grösser sind wie die Abweichungen, denen als zufälligen keine Bedeutung beigemessen ist.

Nach alledem muss ich meine Ansicht über die fraglichen Verbindungen in folgendem zusammenfassen.

Sicher nachgewiesen

1. durch charakteristische Krystallform (Kraut und Popp),
2. durch charakteristische Verbindungswärme (Berthelot),
3. durch charakteristische Löslichkeit in Quecksilber (Kerp),
4. durch charakteristisches spezifisches Volum ist unter den Natriumamalgamen mit 1·7—2·3 % Natrium nur eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $NaHg_5$ (vielleicht $NaHg_6$) und unter den Kaliumamalgamen mit 1·3—1·9 % Kalium nur eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung KHg_{11} (vielleicht KHg_{10} oder KHg_{12}).

Bei der Feststellung von Verbindungen bleibt es zweifellos wünschenswert, solche auf möglichst viele Methoden aufzufinden und sie durch mehrere charakteristische Eigenschaften zu bestimmen. Alle diese sind dabei gleich wertvoll. Wenn eine Methode den Vorzug verdient, so beruht dieser im allgemeinen nicht auf einer grösseren Bedeutung der untersuchten Eigenschaft, sondern nur in der leichteren Anwendung der Methode und der grösseren Sicherheit ihrer Resultate. Einen solchen besitzt für die vorliegende Aufgabe die Untersuchung des spezifischen Volums. In jedem Falle empfiehlt sich ihre Anwendung zuerst. Selbst da, wo sie keine entscheidenden Resultate liefert, gewährt sie sicher nützliche Anhaltspunkte für andere schwierigere Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist 1. die Feststellung folgender Verbindungen:

	Frühere Beobachter:
$SnAg_3$	*Herschkowitsch*: $SnAg_4$,
Au_3Bi_3	
Au_2Pb_3	
$BiPb$ oder Bi_2Pb_3	
$FeSb$	*Laborde*: Fe_3Sb_4,
$SnCu_3$	*Herschkowitsch*,
$CuZn_2$	*Herschkowitsch*: $CuZn_2$, *A Galt*: Cu_2Zn_3.

und 2. der Nachweis der Brauchbarkeit des spezifischen Volums zur Bestimmung von Verbindungen unter den Legierungen.

Remscheid, Juni 1901.

Über reziproke Salzpaare. III.

Schmelzpunkte reziproker Salzpaare; Aufschliessen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung.

Von

W. Meyerhoffer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die Schmelzpunktsverhältnisse reziproker Salzpaare lassen sich ohne weiteres aus den bekannten Gesetzen über diese Salzpaare ableiten. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auch auf die vorangegangenen Abhandlungen verwiesen[1]).

1. Reziproke Salzpaare ohne Doppelsalze oder isomorphe Salze.

Betrachten wir etwa die Salzpaare *NaCl* (1), *KBr* (2) und *NaBr* (3), *KCl* (4), und bezeichnen wir das erste Salzpaar mit R_{12}, das zweite mit R_{34}. Bei einer Temperatur sind dann stabil entweder die Triaden:

$R_{12} + 3$ und $R_{12} + 4$,

oder:

$R_{34} + 1$ und $R_{34} + 2$,

und es existiert noch eine Umwandlungstemperatur T als beiderseitige Grenze der Stabilität. Die Gleichgewichtskurven der trockenen Salze hätten dann etwa folgendes Aussehen, wo $f(t)$ irgend eine Funktion der Temperatur bedeutet (Fig. 1).

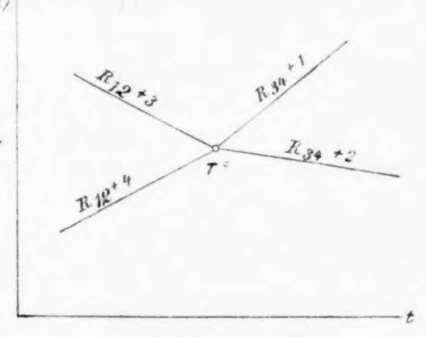


Fig. 1.
Existenzgebiet der vier Triaden.

Betrachten wir nun die im Gebiete rechts von T^0 eintretenden Schmelzerscheinungen.

[1]) Man sehe dazu: Meyerhoffer, Wiener Akad. Berichte **104**, 840 (1895); ferner Meyerhoffer und Saunders, Diese Zeitschr. **28**, 453 (1899) und Diese Zeitschr. **31**, 370 (1900).

Was zunächst die Schmelzpunkte der vier einzelnen Salze (Punkte 1, 2, 3, 4 in der Fig. 2) anbelangt, so lässt sich über ihre relative Lage nur so viel a priori voraussagen, dass im allgemeinen das stabilere System also R_{34} höhere Schmelzpunkte besitzen wird, als das oberhalb T labile R_{12}. Dass beide Einzelsalze 3 und 4 nicht immer höhere Schmelztemperaturen zu besitzen brauchen als 1 und 2, ist jedoch von vornherein klar, es wird wohl sogar der Fall eintreten können, dass die Schmelzpunkte von 3 und 4 tiefer liegen als von 1, wenn nur hingegen 2 einen sehr viel tieferen Schmelzpunkt besitzt.

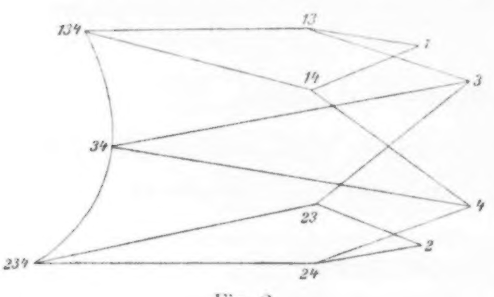


Fig. 2.
Die elf stabilen Schmelzpunkte von zwei reziproken Salzpaaren.

In den Figuren ist angenommen, dass 3 und 4 höhere Schmelzpunkte besitzen. Auch die Lage der nächsten vier Schmelzpunkte (13), (14), (23) und (24), also der vier Kombinationen mit je einem gemeinschaftlichen Äquivalent, ist natürlich unbewiesen, nur müssen sie tiefer liegen, als die resp. einzelnen Schmelzpunkte. Die Kurven 1—(13) u. s. w. bedürfen wohl keiner näheren Erklärung. Man gerät auf dieselben von 1 aus, indem man 3 zusetzt, bis dieses sich bei der Temperatur (13) ausscheidet.

Wichtiger ist für uns die Kurve (234) (34) (134). Der mittlere Punkt stellt die Schmelztemperatur des reziproken Salzpaares R_{34} dar; dasselbe existiert längs der ganzen Kurve im festen Zustand, bis sich im ersten, resp. dritten Punkt 2, resp. 1 ausscheidet. Beide Punkte müssen tiefer liegen als (34).

Mit Hilfe dieser Figur können wir jetzt angeben, welches die stabilen Schmelzerscheinungen eines reziproken Salzpaares sein werden.

3 und 4 (im beliebigen Verhältnis) werden im Punkt (34) schmelzen, und je nach dem Überschuss an 3 oder 4 wird man bei weiterer Temperaturerhöhung auf die Schmelzkurve (34)—3 oder (34)—4 gelangen. Auf ersterer beispielsweise wird bei genügendem Überschuss von festem 3 der Gehalt an 4 in der Schmelze immer mehr gegen 0, also gegen den Punkt 3 konvergieren.

Ein Gemenge von R_{34} und beispielsweise 1 wird zunächst in (134) schmelzen und je nach dem zuerst eintretenden Verschwinden eines

der drei Salze auf eine der in diesem Punkte zusammenstossenden drei Schmelzkurven gelangen.

Beim labilen reziproken Salzpaar R_{12} kann man jedoch nicht von einem bestimmten Schmelzpunkt sprechen, wenigstens von keinem stabilen, da derselbe von den Mengenverhältnissen der einzelnen Salze 1 und 2 abhängig ist. Dies sei der Klarheit halber an einem numerischen Beispiel näher ausgeführt.

Nehmen wir an, das stabile Paar *NaBr* (3) und *KCl* (4) hätte die Schmelztemperatur T_0, ferner ihr Gemenge + *NaCl* (1), resp. + *KBr* (2) die Schmelztemperatur T_1, resp. T_2. In der Schmelze bei T_0 seien enthalten 100 Mole *NaBr* auf 20 Mole *KCl*.

Betrachten wir jetzt die Schmelzerscheinung näher:

a. Gleiche Molmengen von *NaBr* + *KCl* werden bei der Temperatur T_0 (Punkt (34), Fig. 2) bis zum Verschwinden von *NaBr* schmelzen. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt ein successives Verschwinden des festen *KCl* ein; wir befinden uns auf der Gefrierpunktskurve (34)—4 (festes Salz: *KCl*; Lösungsmittel: geschmolzenes *NaBr*). Der letzte Rest von *KCl* kann entweder vor der Schmelztemperatur von *KCl* oder spätestens bei dieser selbst verschwinden, aber das Verschwinden muss kontinuierlich stattfinden[1]).

b. Zusatz derselben Salze *NaBr* oder *KCl*.

Beim Zusatz von ersterem wird das Schmelzphänomen bei T_0 immer deutlicher, und die Temperaturkonstanz erheblicher, weil die relative Menge der Schmelze gegenüber der bei T^0 ungeschmolzen zurückbleibenden Menge grösser wird. Bei fünf Molen *NaBr* auf ein Mol *KCl* ist die Schmelzung eine vollkommene, es bleibt kein festes Produkt zurück. Zusatz von *KCl* macht die Schmelzung insofern undeutlicher, als sie die relativen Mengen von Schmelze und Rückstand zu Gunsten des letzteren verschiebt.

c. Zusatz der anderen beiden Salze *NaCl* oder *KBr*. Durch einen solchen sinkt in jedem Falle die Schmelztemperatur auf T_1, resp. T_2.

Vergleichen wir jetzt damit die analogen Erscheinungen mit dem anderen Paar *NaCl* + *KBr*, und schliessen wir, wie gesagt, labile Schmelzpunkte aus (die weiter unten betrachtet werden).

[1]) Theoretisch wohl, aber nicht praktisch, ebensowie vom verunreinigten Eis das Meiste bei 0° schmilzt, obwohl streng genommen bekanntlich kein konstanter Schmelzpunkt vorhanden sein dürfte. In praxi wird man also auch hier bei grossem Überschuss des *KCl* gegenüber der Schmelze schliesslich noch den reinen Schmelzpunkt des *KCl* haben.

α. Äquimolekulare Mengen von $NaCl + KBr$. Dies Gemenge schmilzt — durch totale doppelte Umsetzung — ebenfalls bei T^0 und verhält sich in allen Stücken genau so wie ein Gemenge des stabilen Paares, siehe *a*.

β. Zusatz derselben Salze $NaCl$ oder KBr. Hier tritt bereits ein Unterschied gegen b. auf. Dort wurde nur die Schmelzerscheinung schwächer oder stärker, hier wird jedoch der Schmelzpunkt erniedrigt bis T_1, resp. T_2.

γ. Zusatz der beiden anderen Salze $NaBr$ oder KCl.

Hier tritt wieder eine Verschiedenheit gegenüber c. auf. Durch einen solchen wird keine Schmelzpunktserniedrigung hervorgerufen, sondern nur eine Verstärkung, resp. Abschwächung der Schmelzerscheinung, ganz wie oben in b.

Man sieht leicht, dass aus b. und c. hier *γ*., resp. *β*. geworden ist.

Schmelzen wir also das labile Paar $100(NaCl + KBr)$, so erhalten wir durch doppelten Umtausch eine Lösung von $100\,NaBr \quad 20\,KCl$[1] $+ 80\,KCl$, d. h. das Gemenge schmilzt bei T_0, aber nicht völlig, da noch festes KCl zurückbleibt (*α*). Gehen wir jedoch beispielsweise von $110\,NaCl + 100\,KBr$ aus, so erhalten wir durch doppelten Umtausch ausser $100\,NaBr + 100\,KCl$ auch noch $10\,NaCl$, d. h. das Gemenge wird bei T_1 schmelzen und analog bei T_2, falls irgend ein Überschuss an KBr vorhanden war (*β*). Das stabile Salzpaar $(NaBr + KCl)$ hat stets nur einen, das labile $(NaCl + KBr)$ dagegen je nach den Mengenverhältnissen drei stabile Schmelzpunkte.

2. Labile Schmelzpunkte.

Wo es sich um trockene Gemische handelt, wird man bei näherer Untersuchung wohl sehr häufig labilen Schmelzpunkten begegnen. Bei Erwärmung eines Gemenges von R_{12} braucht die Umwandlung in das stabile R_{34} nicht sogleich einzutreten, und so kann zeitlich früher der Schmelzpunkt durch Erhitzen erreicht werden.

Die labilen Schmelztemperaturen (12), (123) und (124), Fig. 3, wo die labilen Kurven punktiert gezogen sind, müssen tiefer liegen als die stabilen. Im übrigen stehen die obigen drei Schmelzpunkte zu einander ganz in demselben Verhältnisse wie (34), (134) und (234). Auch die Kurven (123)—(13) und (124)—(24) sind labil, (123)—(23) und (124)—(14) desgleichen. Der Kurve (34)—(12) wird man wohl öfters

[1]) Wobei das Zeichen nach dem Vorgang von Roozeboom eine Flüssigkeit darstellt.

begegnen. Man stösst auf dieselbe durch Unterkühlung der stabilen Schmelze (34). Die Körper, bezüglich derer die labilen Schmelzen übersättigt sind, bedürfen zu ihrer Vorhersagung erst der Kenntnis der Mengenverhältnisse der festen und flüssigen Phase jener Schmelzen. Eine äquimolekulare Schmelze von (12) ist immer nur bezüglich der beiden festen Körper (3) und (4) übersättigt. Bei einem Überschuss von

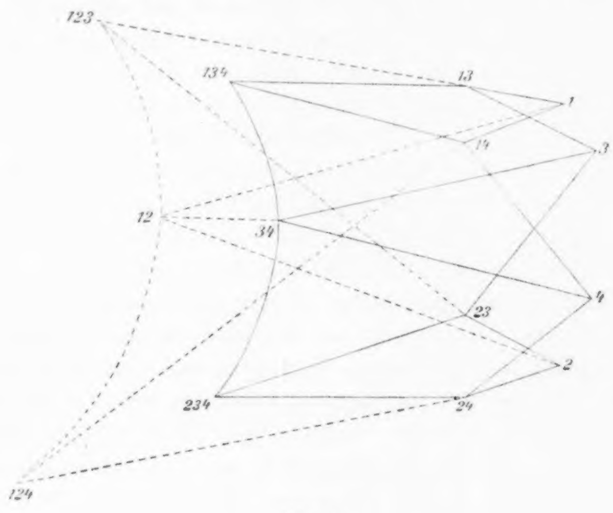


Fig. 3.
Stabile und labile Schmelzpunkte.

(2) z. B. wird die Schmelze (123) unterhalb der Temperatur (234) stets in Bezug auf Punkt (234) übersättigt sein, oberhalb dieser Temperatur jedoch je nach der Grösse dieses Überschusses und der Zusammensetzung der stabilen Schmelzkurven, sich in einen Punkt einer der drei in (234) einmündenden Schmelzkurven verwandeln.

3. Kongruente und inkongruente Schmelzen.

In Analogie mit den gesättigten Lösungen lassen sich auch bei den Schmelzflüssen Fälle denken, in denen ein Salzpaar nicht neben seiner Lösung bestehen kann, sondern das dritte oder vierte Salz ausscheidet.

Es sei jetzt $(NaBr + KCl)$ ein solches Salz und $NaCl$ das ausgeschiedene. Dann wird bei der Schmelztemperatur T_1, (134) Fig. 4, die Schmelze in Berührung mit den drei Körpern $(NaBr + KCl + NaCl)$ sich zusammensetzen aus $(NaBr + KCl + KBr)$, denn in dem Masse als $NaCl$ ausgeschieden ist, muss $NaBr$ in Lösung gegangen sein.

Man kann daher aus den drei Bodenkörpern reine Schmelze — ohne Ausfallen eines festen Körpers — nicht herstellen, Bodenkörper und Schmelze sind inkongruent. Einen zweiten Schmelzpunkt bei der niedrigeren Temperatur T_{II}, (234) Fig. 4, enthält man durch Zusatz von KBr zu $NaBr + KCl$. Diese Schmelze enthält neben $NaBr$ und KCl ebenfalls KBr — wohl in grösserer Menge als die Schmelze bei T_I —, sie lässt sich aber aus den Bodenkörpern herstellen, ist also kongruent.

Betrachten wir jetzt die Erwärmung bis zur Schmelzung genauer. Es enthalte die Schmelze bei T_{II} $a\,^0/_0$ KBr, die bei T_I $b\,^0/_0$, wo $a > b$. Gehen wir jetzt von einer Mischung des bei T_{II} schmelzenden Systems $NaBr + KCl + KBr$ aus, in welchem die Menge von KBr kleiner ist als $a\,^0/_0$. Auf T_{II} erhitzt, schmilzt die Mischung bis zum Verschwinden von KBr. Da hier trotz der Bedingung $KBr < a\,^0/_0$ noch immer die Möglichkeit gegeben ist, dass $NaBr$ oder KCl früher verschwunden ist, so seien die Mengen ausdrücklich so gewählt, dass jetzt noch festes $NaBr + KCl$ zurückbleiben sollen. Gehen wir jetzt mit der Temperaturerhöhung weiter, so bewegen wir uns längs der Sättigungslinie $T_{II}T_I$ an diesen beiden festen Salzen in Berührung mit einer KBr enthaltenden Schmelze. Nun soll die Lösung ärmer werden an KBr, was nur dadurch geschehen kann, dass $NaBr + KCl$ oder eines derselben in die Schmelze treten. Ihr Eintritt vermindert nämlich, wie ersichtlich, den Prozentgehalt an KBr. Wir haben von den beiden festen Salzen genügend am Boden und erreichen daher schliesslich den Punkt T_I. Hier koëxistieren also zunächst $NaBr + KCl +$ Schmelze mit $b\,^0/_0$ KBr. Erhöhen wir die Temperatur noch weiter, so findet eine zweite Schmelzung statt, das $(NaBr + KCl)$ geben unter Ausscheidung von $NaCl$ die Schmelze mit $b\,^0/_0$ KBr. Die Menge des ausgeschiedenen $NaCl$ lässt sich hiernach berechnen, sie beträgt für 100 g neuer Schmelze $b \frac{\text{Molgew. } NaCl}{\text{Molgew. } KBr}$. Gleichzeitig findet hier auch theoretisch eine neuerliche Schmelzung statt, während sonst, wie wir oben sahen, nur in praxi ein zweiter Schmelzpunkt erzielt wird (siehe S. 309). Nach der stattgehabten zweiten Schmelzung liegen je nach den ursprünglichen Mengenverhältnissen $NaCl + NaBr$ oder $NaCl + KCl$ am Boden, und man gerät daher auf eine dieser Schmelzkurven.

Die Fig. 4 zeigt die Verhältnisse für den Fall inkongruenter Schmelzen. Sie ist, wie man sieht, der Fig. 2 nahe verwandt, nur fehlt der hier labile Punkt (34).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass dieselben Verhältnisse bei Doppelsalzen anzutreffen sein werden, auch hier müssen

entweder drei kongruente Schmelzen oder eine kongruente und eine inkongruente vorhanden sein. Im letzteren Falle finden sich auch die beiden Schmelzpunkte wieder.

Resumieren wir: Die Mengenverhältnisse der Salze (*NaBr* und *KCl*) des stabilen Paares üben auf den Schmelzpunkt keinen Einfluss, ebensowenig Zusatz des dritten Salzes (*NaCl*). Setzt man jedoch das vierte Salz (*KBr*) hinzu, so wird der Schmelzpunkt auf T_{II} ($NaBr + KCl + KBr$) erniedrigt. Geht man umgekehrt von diesen drei Salzen aus, so ruft genügender Zusatz des vierten (*NaCl*) eine Erhöhung des Schmelzpunktes hervor.

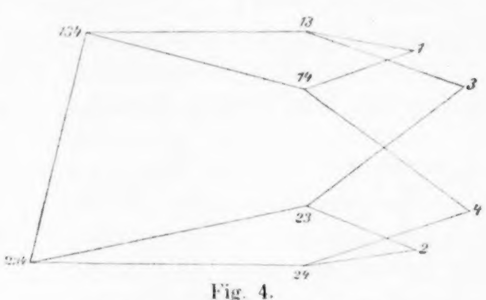


Fig. 4.
Inkongruent schmelzendes Salzpaar.

Erledigen wir nun noch den Fall, dass das labile Salzpaar inkongruent schmilzt. Liegen hierbei labile Schmelzpunkte vor, so verhält es sich genau wie das oben besprochene stabile Paar. Verwandelt es sich jedoch beim Schmelzen in die stabile Gruppierung, so wird folgendes eintreten. Es sei wieder $KBr + NaCl$ das labile Paar. Dies verwandelt sich beim Schmelzen in $NaBr + KCl$ unter gleichzeitiger *NaCl*-Ausscheidung. Zusatz eines der beiden labilen Salze (*NaCl*) wird daher die Schmelzerscheinung nicht ändern, nur undeutlicher machen, während Zusatz des zweiten Salzes (*KBr*) die Schmelztemperatur bis zum tiefer liegenden Punkte T_{II} $NaBr + KCl + KBr$ herabdrücken wird.

Hier unterscheidet sich also das stabile Paar von dem labilen dadurch, dass ersteres nur einen Schmelzpunkt, letzteres jedoch je nach den Mengenverhältnissen deren zwei besitzt. Ein Gemenge von etwas mehr *KBr* als *NaCl* wird sich also partiell bei T_{II} verflüssigen und weiter erhitzt einen zweiten scharfen Schmelzpunkt bei T_I aufweisen.

4. Reziproke Salzpaare bei Anwesenheit von Doppelsalzen oder isomorphen Gemischen.

Falls zwei der vier Salze zu einem Doppelsalze zusammentreten können, so ist für den Fall von gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser die Theorie der Erscheinungen schon in den früheren Arbeiten mitgeteilt worden. Das Schmelzpunktsbild wird durch das Auftreten von Doppelsalzen in jenen Punkten verändert, wo die beiden ein Doppelsalz

liefernden Salze zusammenstossen. Seien dieselben etwa (2) und (3), so müssen noch die beiden Möglichkeiten auseinander gehalten werden, dass das Doppelsalz unzersetzt schmilzt, oder aber, dass beim Schmelzen ein Teil der einen Komponente ungelöst zurückbleibt. Im ersteren Falle treten statt des Punktes (23) drei andere auf, und zwar, wenn wir das Doppelsalz mit $(\overline{23})$ bezeichnen $(2 + \overline{23})$, $(\overline{23})$ und $(3 + \overline{23})$. Wird hingegen das Doppelsalz beim Schmelzen zersetzt, so treten nur zwei neue Punkte auf, nämlich $(2 + \overline{23})$ und $(3 + \overline{23})$. Es sei die im ersteren Falle entstehende Veränderung der Fig. 2 durch nebenstehende Fig. 5 wiedergegeben, die, wie ersichtlich, eine Erweiterung der Fig. 2 darstellt.

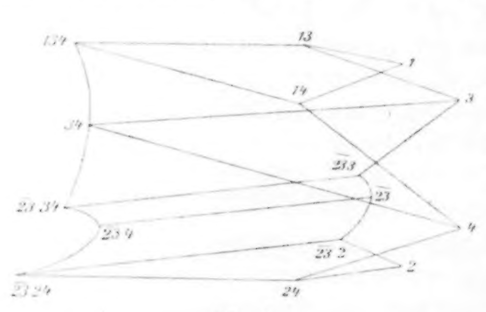


Fig. 5.
Schmelzverhältnisse bei reziproken, Doppelsalze bildenden Salzpaaren.

Bezüglich der isomorphen Gemische fehlt es zur Zeit noch an einer, wenn auch zunächst nur theoretischen Darlegung der einfachsten Verhältnisse, so dass hier davon Abstand genommen werden soll, ihre Schmelzpunktsverhältnisse zu erörtern.

5. Beobachtungen über das Schmelzen reziproker Salzpaare.

Systematische Versuche scheinen hierüber noch nicht angestellt worden zu sein.

Spring[1]) giebt an, dass ein Gemenge von Natriumacetat und Kaliumnitrat sich schon auf dem Wasserbad verflüssigt, obwohl die Einzelsalze einen viel höheren Schmelzpunkt aufweisen. Anscheinend liegt hier ein labiler Schmelzpunkt vor, wenigstens ist es mir nicht gelungen, diese Verflüssigung zu erhalten.

Einzelne Beobachtungen über solche Schmelzerscheinungen liegen jedoch in grosser Menge vor. Auf ihnen beruht, wie weiter unten ausgeführt werden wird, das Verständnis für eine Reihe von analytischen und mineralsynthetischen Vorgängen.

Betrachten wir beispielsweise eine wohlbekannte Erscheinung, das Aufschliessen des Schwerspats mittels Kaliumkarbonat, worüber Versuche von Dulong[2]) und H. Rose[3]) vorliegen. Letzterer giebt Folgendes an.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 536 (1888).

[2]) Ann. Chim. Phys. (1) **82**, 1812. [3]) Pogg. Ann. **94** u. **95** (1855).

1. Schmilzt man $1 BaSO_4 + 1 K_2CO_3$ zusammen, so bildet sich partiell $BaCO_3$. Erst bei Anwendung von 6—7 Molen K_2CO_3 auf $1 BaSO_4$ ist nur $BaCO_3$ vorhanden.

2. Zusatz von K_2SO_4 hemmt den Umtausch. $3 K_2SO_4$ auf $1 K_2CO_3$ machen ihn fast gleich Null.

3. Dasselbe zeigt sich mit dem anderen Salzpaar. $1 BaCO_3 + 2 K_2SO_4$ geben zwar viel $BaSO_4$, aber es ist noch $BaCO_3$ vorhanden. Bei $4 K_2SO_4$ auf $1 BaCO_3$ bleibt fast reines $BaSO_4$ zurück.

Bei der Diskussion dieser Versuche sind zwei Hauptpunkte zu erwähnen. Erstens die Frage nach dem Grad des erreichten Gleichgewichtes nach eingetretener Abkühlung, zweitens die nach der Analyse der Schmelze. In erster Beziehung ist daran zu erinnern, dass man, von äquimolekularen Mengen ausgehend, theoretisch stets nur zwei Salze in der erstarrten Schmelze finden darf — abgesehen von isomorphen Salzen, die wir hier ausser acht lassen. Gesetzt $BaCO_3 + K_2SO_4$ wären stabil. Selbst wenn sie inkongruent schmelzen, also $BaSO_4$ abscheiden, so müsste beim Erstarren bei der Schmelztemperatur das $BaSO_4$ vollständig aufgezehrt werden, da offenbar die Schmelze das dazu nötige K_2CO_3 enthält. Nun ist dies wohl in Wirklichkeit undurchführbar, denn schon vor der völligen Erstarrung wird das $BaSO_4$ durch Umkrustung der weiteren Umsetzung entzogen werden. Es erklärt sich demnach, dass man in der Schmelze vier Salze wiederfindet, und dass es deshalb grösserer Mengen K_2CO_3 bedarf, um das $BaSO_4$ völlig zum Verschwinden zu bringen.

Dazu kommt der Grad der Erhitzung. Ist die Mischung völlig geschmolzen, so herrscht bei jeder Temperatur ein anderes Verteilungsgleichgewicht, das vom Gesetz van't Hoff-Le Chatelier beherrscht wird. Zwar ist die Umwandlungswärme der festen Salzpaare bei der Umsetzung im geschmolzenen Zustande eine geringe, aber die ebenfalls in Betracht kommende Differenz der Schmelzwärmen unbekannt und möglicherweise beträchtlich. Rasche oder langsame Abkühlung könnten hierdurch Verschiedenheit in der Menge des ausgeschiedenen $BaSO_4$ hervorrufen und daher nach obigem auch die erstarrte Schmelze beeinflussen.

Diese beiden Umstände können jedoch nicht dazu dienen, die Widersprüche in den Versuchen von H. Rose zu beseitigen. Ist $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System, so darf ein Überschuss von K_2SO_4 nicht das $BaCO_3$ zum Verschwinden bringen. (Dies fand jedoch Rose in 2 und 3). Ist also $BaSO_4 + K_2CO_3$ das stabile Paar, so bleibt es unerklärlich, dass ein Überschuss von K_2CO_3 das $BaSO_4$ aufzehrt (siehe 1.).

Sehen wir uns jetzt die analytischen Methoden von Rose an. Er nahm die Schmelze mit kaltem Wasser auf, wusch leicht aus, entfernte das $BaCO_3$ mit HCl und wog das $BaSO_4$.

In zwei Versuchen fand er, ausgehend von $1\,BaSO_4$ auf $1\,K_2CO_3$, dass gerade die Hälfte des $BaSO_4$ in Molen in $BaCO_3$ übergegangen war. Mit heissem Wasssr aufgenommen — wozu mehrere Tage nötig — ergab sich, dass bloss ein Drittel in $BaCO_3$ verwandelt worden war. (Bei vorangegangerer starker Erhitzung, bei der auch bereits teilweise Zersetzung des $BaCO_3$ eingetreten war, blieben $^3/_5$ des $BaSO_4$ unverändert.)

Die Analyse ist daher mit grossen Unsicherheiten behaftet und liefert in Bezug auf das gebildete $BaCO_3$ Werte, die um 50 % differieren.

Da ich mich durch Versuche, über die ich demnächst ausführlich berichten werde[1], überzeugt habe, dass $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System ist, so wollte ich prüfen, ob dies auch für die Schmelztemperaturen gilt. Dieselben ergaben in der That das erwartete Resultat: $BaCO_3 + K_2SO_4$ sind stabil.

Ich will gleich bemerken, dass die Versuche ziemlich primitiver Natur waren. Jedoch gestatten sie wegen der Gleichmässigkeit der Versuchsbedingungen eine genügende Vergleichbarkeit untereinander.

Es wurden etwa 6 g einer bekannten Mischung im Platintiegel mit Gebläse geschmolzen, bis alles verflüssigt war. Hierauf liess man sehr langsam abkühlen, indem die stets kleiner gemachte Flamme noch den Boden und die Wandungen des Tiegels bestrich. Nach vollständiger Festwerdung stellte man den einen Tiegel in kaltes Wasser, wodurch sich die Schmelze hierauf sehr leicht aus dem Tiegel herausnehmen liess. Die herausgenommene Schmelze — es verblieb nur sehr wenig im Tiegel — wurde sehr fein verrieben, in ein Wägefläschchen gebracht und von dort auf ein Filter mit Platinkonus geschüttet. Nunmehr wurde viermal kaltes Wasser aufgeschüttet und jedesmal mit der Pumpe abgesogen. Im Filtrat wurde das K_2CO_3 titrimetrisch bestimmt, wodurch die Zusammensetzung der Schmelze bestimmt ist.

Schon die Vorversuche ergaben, dass die Menge des gebildeten, resp. zurückbleibenden $BaSO_4$ eine viel kleinere war, als Rose gefunden hatte.

Die definitiven Versuche bestätigten dies und zeigten, dass in der erstarrten Schmelze von 100 Atomen Ba 90—95 als $BaCO_3$, der Rest

[1] Eine Mitteilung über dieselben wurde der Deutschen Chemischen Gesellsch. gemacht: Sitzung vom 24. Juni 1901.

als $BaSO_4$ enthalten waren. Das Verhältnis von K_2CO_3 zu K_2SO_4 ist natürlich das umgekehrte 90—95 % K_2SO_4, der Rest K_2CO_3.

Zusammensetzung der erstarrten Schmelze eines molekularen Gemisches von $BaSO_4 + K_2CO_3$ oder $BaCO_3 + K_2SO_4$.

Nr.	Art der Mischung	$BaCO_3$ in Prozenten der angewandten Ba-Atome
1.	$BaSO_4 + K_2CO_3$	84 %
2.	$BaSO_4 + K_2CO_3$	87 %

Bem. Vorversuche, stärker erhitzt und rasch gekühlt. Auch wurde so lange gewaschen, bis im Filtrat kaum noch SO_4 und längst kein CO_3 mehr vorhanden war.

Nr.	Art der Mischung	$BaCO_3$ in Prozenten der angewandten Ba-Atome
3.	$BaCO_3 + K_2SO_4$	90·1%
4.	$BaCO_3 + K_2SO_4$	94·6%
5.	$BaCO_3 + K_2SO_4$	93·2%
6.	$BaCO_3 + K_2SO_4$	89·6%

Bem. Bloss viermal ausgewaschen 4., 5. und 6. besonders langsam und sorgfältig gekühlt. Der letzte Versuch vielleicht durch Bildung von BaO entstellt (siehe weiter unten).

Aus den vier letzten Versuchen ergiebt sich wie gesagt, dass in der erstarrten Schmelze nur wenig $BaSO_4$ zurückbleibt. Die beiden ersten werden, wie wir weiter unten sehen werden, durch die abweichende Behandlung dahin beeinflusst, dass im Filtrat mehr K_2CO_3 auftritt, wodurch die Menge des $BaCO_3$ verringert wird. Zunächst fragt es sich, ob die analytische Methode eine richtige ist. Das K_2CO_3 im Filtrat kann zu klein sein:

a. weil die viermalige Auswaschung nicht genügt,

b. weil während des Auswaschens allenfalls vorhandenes $BaSO_4 + K_2CO_3$ auf einander einwirken;

K_2CO_3 kann aber auch zu gross sein:

c. weil während des Auswaschens $BaCO_3 + K_2SO_4$ aufeinander einwirken.

Bezüglich a. und b. ist daran zu erinnern, dass das K_2CO_3 der Schmelze sich viel rascher löst als das K_2SO_4; überdies ist jedenfalls in den Schmelzen sowohl $BaCO_3$ als K_2SO_4 stärker vertreten als $BaSO_4 + K_2CO_3$. Die Neubildung von K_2CO_3 während des Waschens wird also dadurch begünstigt, denn es findet während derselben wesentlich eine Umsetzung zwischen $BaCO_3 + K_2SO_4$ statt. Diese Neubildung wird erst dann aufhören, wenn auch das K_2SO_4 vollständig ausgewaschen ist. Man erkennt diese Neubildung auch äusserlich daran, dass beim Waschen etwas $BaSO_4$ durch das Filter geht.

Bei anhaltendem Waschen wird also die K_2CO_3-Menge im Filtrat vermehrt, aber die Vermehrung ist etwa nach dem zwanzigsten Aus-

waschen bereits ziemlich gleich Null. Bei einem eigens angestellten Versuch betrug die $BaCO_3$-Menge im Rückstand auf dem Filter:

nach viermal Auswaschen	88·1% $BaCO_3$
nach weiteren achtmal Auswaschen	81·0% „
nach weiteren zehnmal Auswaschen	79·5% „

Jetzt war im Waschwasser kein K_2SO_4 mehr enthalten. Zur Kontrolle des $BaCO_3$, selbst titriert, wurde gefunden 78·5% $BaCO_3$.

Die Möglichkeiten a. und b. sind also von der Hand zu weisen, im Gegenteil ist c. die Vermehrung von K_2CO_3 ins Auge zu fassen. In der That spricht alles dafür, dass bei der angewandten analytischen Methode mehr K_2CO_3 im Filtrat gefunden wird, als in der Schmelze vorhanden war. Auser den oben angeführten Gründen habe ich mich davon durch direkte Versuche überzeugt.

Unter der Annahme, dass in der Schmelze etwa 90% $BaCO_3$ enthalten sind, ist die Zusammensetzung derselben:

in Molen	Umgerechnet auf ein Gemenge mit 0·28 g K_2CO_3
0·9 $BaCO_3$	3·6 $BaCO_3$
0·1 $BaSO_4$	0·5 $BaSO_4$
0·9 K_2SO_4	3·2 K_2SO_4
0·1 K_2CO_3	0·28 K_2CO_3

Es wurden 0·28 g K_2CO_3 abgewogen und laut der rechts stehenden Umrechnung mit den dort verzeichneten Substanzen möglichst innigst vermengt. Nach viermaligem Auswaschen fand sich im Filtrat 0·49 g K_2CO_3 statt der angewandten 0·28. Aus den 0·1 Molen K_2CO_3 sind also 0·175 geworden, wodurch die angewandten 90% $BaCO_3$ auf 82·5% herabgedrückt werden. Wenn auch geschmolzene und ungeschmolzene Substanzen sich beim Auswaschen verschieden verhalten dürften, so sieht man doch, welche grosse Menge von K_2CO_3 jedenfalls durch das Waschen erzeugt wird.

In zwei anderen Versuchen wurde ein äquimolekulares Gemenge (je 6 g) von $BaCO_3 + K_2SO_4$ viermal mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat befand sich wieder eine merkliche Menge K_2CO_3, und die auf dem Filter zurückbleibende Menge $BaCO_3$ betrug 96·6, resp. 96·5% $BaCO_3$.

Ein ferneres Moment, das auf die Herabdrückung des $BaCO_3$-Gehaltes in der Schmelze wirkt, ist die Bildung von BaO, die auch Rose bei seinen Versuchen beobachtet hat. Beim Titrieren des Filtrats wird neben K_2CO_3 auch das aus dem BaO entstandene KOH mit titriert. Beim vorsichtigen Schmelzen ist jedoch die Bildung von BaO eine sehr geringe, wie ich mich durch Wägung des Tiegels vor und nach dem Schmelzen, sowie durch direkte Bestimmung des Alkalis neben K_2CO_3

im Filtrat überzeugte. Bei einigermassen längerer Erhitzung fand ich jedoch in einem eigenen Versuche, dass etwa 3·3 % des *Ba* in *BaO* übergegangen war.

Zieht man alle diese Fehlerquellen der Analyse in Betracht, so erscheint der wirkliche Gehalt an $BaSO_4$ in der Schmelze bedeutend verringert und der $BaCO_3$-Gehalt viel näher an 100 %, als es die Zahlen der letzten Kolumne in der Tabelle (Seite 317) angeben[1]).

Wie dem auch sei, und ob einige Prozente $BaSO_4$ in der Schmelze zurückbleiben oder nicht, es kann jedenfalls keinem Zweifel unterworfen sein, dass $BaCO_3 + K_2SO_4$ als das stabile System zu betrachten ist. Nunmehr wurden die damit in Widerspruch stehenden Angaben von Rose geprüft, wonach bei $4 K_2SO_4$ auf $1 BaCO_3$ nur $BaSO_4$ entsteht.

In zwei Versuchen wurde im direkten Gegensatz dazu nach je viermaliger Auswaschung gefunden 90 %, resp. 87·3 %, Zahlen also, die von den früheren ermittelten nicht sonderlich abweichen und in Übereinstimmung mit der Theorie stehen, wonach Überschuss von K_2SO_4 keine Wirkung ausüben darf.

Als jedoch eine Schmelze ($1 BaCO_3 + 4 K_2SO_4$) — wieder etwa 6 g — vor dem Auswaschen noch extra mit Wasser behandelt wurde, ergaben sich ganz andere Zahlen:

1. 6·46 g Schmelze nach Behandeln mit 10 ccm H_2O während 2 Minuten und viermaligem Auswaschen 77 % $BaCO_3$.

2. 5·84 g mit 20 ccm H_2O während 5 Minuten und viermaligem Auswaschen 61 % $BaCO_3$.

3. 6·42 g mit 100 ccm H_2O während 15 Minuten und viermaligem Auswaschen 39 % $BaCO_3$.

Man ersieht hieraus, worin der Grund vom Befund von Rose zu suchen ist. In der That ist die Zusammensetzung jener Schmelzen etwa die folgende:

0·9 Mole $BaCO_3$
0·1 „ $BaSO_4$
3·9 „ K_2SO_4
0·1 „ K_2CO_3

Das Produkt der K_2CO_3 bildenden Substanzen ist also 39×9 grösser als das der K_2SO_4 bildenden, und es ist somit erklärlich, dass

[1]) Eine bessere Methode zur Bestimmung der Schmelze dürfte mit Hilfe der Thoulet-Retgersschen Flüssigkeiten zu erzielen sein. Jedoch ist die Auswahl an passenden Flüssigkeiten keine sehr grosse, und zudem stört, wie ich mich überzeugte, das Zusammenbacken der geschmolzenen Substanzen. Immerhin wäre dieser Weg noch eingehender zu verfolgen.

sowohl grössere Verdünnung als auch längere Dauer rapide Vermehrung des K_2CO_3 (oder was dasselbe ist des $BaSO_4$) bedingen. Die Versuche von H. Rose und die obigen zeigen demnach, dass quantitative Schmelzversuche auf analytische Schwierigkeiten stossen, und dass bisweilen die beim Schmelzen entstandene Gruppierung durch ungeeignete analytische Behandlung die weitgehendsten Veränderungen erfahren kann.

Auch die Frage, ob langsame oder plötzliche Abkühlung die Zusammensetzung der Schmelze wesentlich verändert, ist durch einige Versuche geprüft worden.

Versuch 3 (Tabelle Seite 317) wurde so angestellt, dass aus dem geschmolzenen Magma ein Teil in einen kalten Tiegel ausgeschüttet wurde. Der Rest wurde wieder geschmolzen und sehr langsam abgekühlt.

Dieser letztere ergab wie erwähnt 90·1 % $BaCO_3$.
Die plötzlich erstarrte Schmelze ergab 84·7 % $BaCO_3$.

Bei beiden oben erwähnten Versuchen mit $BaCO_3 + 4K_2SO_4$ wurde ebenfalls dies Moment geprüft.

Die langsam abgekühlte Schmelze wies auf 90 % $BaCO_3$.
Die rasch gekühlte 87·3 % $BaCO_3$.

Es ist also ein Einfluss der Art der Abkühlung unverkennbar, wobei es aber zweifelhaft bleibt, ob die grössere $BaSO_4$-Menge bei rascherer Abkühlung davon herrührt, dass bei der Schmelztemperatur die Rückverwandlung des $BaSO_4$ in $BaCO_3$ nicht Zeit hat stattzufinden, oder aber, dass sie ein Ausdruck ist für den Verteilungszustand der ganz geschmolzenen und über die Schmelztemperatur erhitzten Masse.

Resumieren wir: In der langsam erstarrten Schmelze befinden sich unter Anrechnung aller Fehlerquellen höchstens 5 % oder noch weniger $BaSO_4$. Ob das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ kongruent oder inkongruent schmilzt, konnte noch nicht entschieden werden; im letzteren Falle jedoch dürfte die $BaSO_4$-Ausscheidung keine beträchtliche sein, sonst müsste bei rascher Abkühlung die Menge des $BaSO_4$ eine grössere sein als gefunden [1]).

[1]) Die theoretische Forderung, dass in der erstarrten Schmelze nur $BaCO_3 + K_2SO_4$ vorhanden sein dürfen (Seite 315), ist, wie die Versuche besagen, mehr oder weniger unerfüllt geblieben. Insbesondere beim raschen Abkühlen. Dies soll zum Anlass genommen werden, um diese Erscheinung von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus zu betrachten. Die reinen Gleichgewichtsgesetze verlangen in der Schmelze Abwesenheit von $BaSO_4$. In Wirklichkeit wird dieser Grenzfall aber nicht erreicht, und es wird etwas $BaSO_4$ zurückbleiben, dessen Menge von

6. Das Aufschliessen und die Synthese der Mineralien durch doppelte Umwandlung.

Die Versuche von H. Rose sind ein Beispiel für den in der Analyse so häufig gebrauchten Weg des sog. Aufschliessens, das jetzt im Lichte der vorangegangenen Betrachtungen erörtert werden soll.

Einige Aufschliessungen müssen jedoch zuvor ausgenommen werden, so diejenigen, bei denen während derselben chemische Reaktionen vor sich gehen, wie die des Chromeisensteins, bei der das Chromoxyd in Chromsäure übergeführt wird. In zweiter Linie fällt auch die Auf-

einer Reihe von Umständen abhängig sein wird, die man gegenwärtig kaum alle anführen, geschweige denn quantitativ erfassen kann. Solche Umstände sind beispielsweise die Gravitation, welche die aufeinander einwirkenden Körper trennt. Überlässt man eine in einem Rohre halbgeschmolzene Glaubersalzmasse sich selbst, so wird sich nicht das ganze Anhydrid zurückverwandeln, da das unten liegende Na_2SO_4 bald durch eine Kruste von $Na_2SO_4.10H_2O$ der weiteren Umwandlung entzogen wird. Infolgedessen wird der Grad der Rückverwandlung abhängig von der Form der Gefässe, von der Geschwindigkeit der Abkühlung etc. Die Gravitation, resp. die durch sie hervorgerufene Krustenbildung wirkt also gewissermassen dem Gleichgewicht entgegen und erzeugt ein Ungleichgewicht, womit wir ganz allgemein einen Zustand eines Systems bezeichnen können, das in Ruhe ist und doch nicht jenen Zustand einnimmt, den es, als Ganzes betrachtet, infolge der Gleichgewichtsgesetze bei den betrachteten Umständen hätte einnehmen müssen. Hierbei braucht an keiner Stelle des Systems selbst irgend ein labiler Zustand zu herrschen, wie das obige Beispiel des Glaubersalzes darlegt, wo an den Berührungspunkten der einzelnen Phasen vollkommen stabiles Gleichgewicht herrscht, während dennoch das ganze System im Ungleichgewicht ist. Bei den natürlichen (geologischen) Vorgängen haben diese Faktoren des Ungleichgewichts wohl eine erhebliche Rolle gespielt, wie dies beispielsweise aus der Bildung des Stassfurter Salzlagers hervorgeht, wo die zuerst auskrystallisierten Salze der Lösung entzogen wurden und mit ihr nicht mehr in Reaktion traten, und auch bei der Abkühlung geschmolzener Gesteinsmassen wird ihr Einfluss in Rechnung gebracht werden müssen. Man denke an die Erzeugung künstlicher Diamanten durch Moissan vermittelst der raschen Abkühlung kohlenstoffhaltiger Eisenschmelzen und an die jüngst von Bakhuis Roozeboom näher beleuchteten Ergebnisse bei der mehr oder minder raschen Abkühlung der Hochöfenmassen. Herrschten nur die Gleichgewichtsgesetze, so müsste ein gegebenes System von 100 Eisen und a Kohlenstoff nach Schmelzung und Abkühlung auf Zimmertemperatur stets eine und dieselbe Komposition geben, die höchstens aus zwei Phasen besteht (abgesehen von dem Zufall einer Umwandlungstemperatur, bei der ihrer drei auftreten können).

Zu den Faktoren des Ungleichgewichts gehören dann noch die Wirkungen, die sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten heterogener Systeme ergeben, und die beispielsweise bewirken können, dass sich zuerst ein metastabiles System bildet, welches dann durch mechanische Trennung oder Erstarrung sich nicht mehr am Gleichgewicht beteiligt.

schliessung von Kieselsäure mittels Alkalikarbonaten ausserhalb des Rahmens dieser Betrachtungen. Die hier stattfindende Umsetzung:

$$SiO_2 + K_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

ist keine doppelte Umsetzung, sondern gehört in das Kapitel einer Verteilung einer Base (NaO) unter zwei Säuren (SiO_2 und CO_2).

Wo doppelte Umwandlungen eintreten, bedeutet jedes Aufschliessen die Überführung eines labilen (oder metastabilen) Salzpaars in das stabile reziproke Paar. Das an und für sich stabile $BaSO_4$ wird durch Vermischung mit K_2CO_3 labil. Im trockenen Zustand tritt die Reaktion nicht oder nur schwierig ein[1]), die Schmelzung jedoch befördert den Umtausch. Die Aufschliessung zahlreicher Silikate[2]) durch Alkalikarbonate gehört wohl ebenfalls hierher, nur tritt zur Erscheinung ein sekundärer Prozess hinzu, indem das gebildete Metallkarbonat seine Kohlensäure verliert.

Es wäre von Interesse, von diesem Gesichtspunkte aus eine Zusammenstellung aller bekannten Aufschliessungen zu verfassen, bei denen es sich bloss um doppelte Umsetzungen handelt.

Von gleichem Standpunkt aus kann man auch die interessanten Versuche über die künstliche Darstellung von Mineralien bei hohen Temperaturen betrachten. Beiläufig bemerkt, liefern diese Versuche für die Gleichgewichtslehre schon jetzt eine Fülle von Material, während andererseits die Anwendung der Gleichgewichtslehren auf Versuche dieser Art offenbar für die Mineralogen von grossem Gewinn wäre. Bei Zimmertemperatur ist wohl das Salzpaar $BaSO_4 + KCl$ stabil gegen $BaCl_2 + K_2SO_4$[3]), dass dies auch für höhere Temperaturen gilt, ergiebt sich aus der Synthese des Baryts nach Manross[4]), der durch Zusammenschmelzen von K_2SO_4 (12 g) und $BaCl_2$ (52 g) Baryt erhielt. Da bei diesem Versuch $BaCl_2$ im Überschuss war, so war hierbei die Triade $BaSO_4 + KCl + BaCl_2$ entstanden[5]). Ebenso erhielt Manross den

---

[1]) Man vergl. die Versuche von Spring, Jahresbericht 1885 und 1886, über die Einwirkung von $BaSO_4$ auf Na_2CO_3 und $BaCO_3$ auf Na_2SO_4, wo übrigens das Phänomen durch das wahrscheinliche Auftreten isomorpher Gemische kompliziert wird.

[2]) H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie **1**, 227 (1831).

[3]) Andererseits müsste eine gesättigte Lösung mit Überschuss von $KCl + K_2SO_4$ am Boden, festes $BaCl_2.2aq$ intakt lassen, d. h. nicht in $BaSO_4$ verwandeln, was wohl nicht der Fall ist.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **82**, 348, cit. aus: „Die künstlich dargestellten Mineralien" von Fuchs, Natuurkundige Verhandel. Haarlem 1872, 159. (Gekrönte Preisschrift).

[5]) Es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass bei diesem und auch bei den folgenden Versuchen von Manross immer noch mit der Möglichkeit eines Ungleich-

Cölestin ($SrSO_4$). Das Paar $Na_2WO_4 + CaCl_2$ ist bei gewöhnlicher Temperatur wohl instabil, einmal wegen der Schwerlöslichkeit des $CaWO_4$ und dann auch wegen der durch das leicht lösliche $CaCl_2 . 6H_2O$ voraussichtlich sehr herabgedrückten Löslichkeit des $NaCl$. Das es bei höheren Temperaturen instabil ist, folgt wieder aus der Synthese des Scheelits $CaWO_4$, durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit Überschuss von $CaCl_2$ [1]). Gleiches gilt von der Synthese des Stolzits ($PbWO_4$) aus Na_2WO_4 und $PbCl_2$. Bei den letzten beiden Synthesen Scheelit und Stolzit darf sogar mit einiger Sicherheit behauptet werden, dass es sich nicht um den oben als möglich hingestellten Fall einer inkongruenten Schmelze mit blosser Ausscheidung von $CaWO_4$, resp. $PbWO_4$ als drittes Salz handelt. Denn es liegt eine Beobachtung von Geuther und Forsberg [2]) vor, wonach Zusatz von $NaCl$ in beiden angezogenen Fällen die Bildung von $CaWO_4$ und $PbWO_4$ begünstigt [3]). Läge hier nur eine inkongruente Schmelze vor, so müsste Zusatz von $NaCl$ das am Boden liegende $CaWO_4$, resp. $PbWO_4$ vermindern, während, wenn $CaWO_4 + NaCl$ stabil sind, die Anwesenheit desselben offenbar die Umsetzung von $Na_2WO_4 + CaCl_2$ begünstigen wird. Während Manross das Gelbbleierz $PbMoO_4$ durch Zusammenschmelzen von Na_2MoO_4 und $PbCl_2$ erhielt, setzte Schultze [4]) zu dem Gemenge noch $NaCl$ hinzu. Aus den angewandten Mengen lässt sich ersehen, dass es sich hier schlechterdings nicht bloss um eine inkongruente Schmelze gehandelt haben kann.

Angewandt wurden 2 g Na_2MoO_4, 6 g $PbCl_2$ und 4 g $NaCl$. Das ist in Molen (abgerundet) 0·01 Na_2MoO_4, 0·02 $PbCl_2$ und 0·035 Na_2Cl_2. Wenn also $Na_2MoO_4 + PbCl_2$ inkongruent schmelzen, und das ausgeschiedene $PbMoO_4$ in der Schmelze absolut unlöslich ist, so könnte sich doch höchstens 0·01 g-Mol davon am Boden befinden. Nun wurden 0·035 Na_2Cl_2 zugesetzt, also überreichlich, um dasselbe in Na_2MoO_4 und $PbCl_2$ zurückzuverwandeln. Da dies nicht geschehen ist, und vielmehr $PbMoO_4$ nach Abkühlung vorhanden war, so liegt dadurch ein direkter Beweis für die Stabilität von $PbMoO_4 + NaCl$ vor, sonst wäre die Entstehung von $PbMoO_4$ bei Überschuss von $NaCl$ unerklärlich.

gewichts gerechnet werden muss. Beispielsweise könnte dennoch $BaCl_2 + K_2SO_4$ das stabile Paar sein. Schmilzt es inkongruent, so scheidet sich $BaSO_4$ aus. Beim Erkalten müsste letzteres — Gleichgewicht vorausgesetzt — wieder verschwinden, was aber infolge einer Ungleichgewichtserscheinung ausbleiben kann.

[1]) Manross nach Fuchs, S. 161.

[2]) Fuchs, S. 162.

[3]) Die Krystalle werden grösser.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 49 aus Jahresbericht 1863, 215 und 217.

Die Thatsache, dass Schultze bei allen seinen Versuchen das dritte Salz zugesetzt hat, muss im obigen Sinne ausgelegt werden. Auch Geuther und Forsberg haben bei der Synthese von $FeWO_4$ und $MnWO_4$, sodann ihrer als Mineral unter dem Namen Wolframit bekannten isomorphen Mischung jedesmal $NaCl$ zugesetzt (beispielsweise zu 1 g Na_2WO_4 + 2 g $MnCl_2$ 2 g $NaCl$). Auch hier ist also die Stabilität von $MnWO_4$ + $NaCl$ bei höheren Temperaturen so gut wie sichergestellt.

Erörtern wir noch eine Synthese, die freilich, streng genommen, nicht ganz hierher gehört. Sénarmont[1]) stellte den Magnesit ($MgCO_3$) durch Erhitzen einer Lösung von $MgSO_4$ + Na_2CO_3 auf 160° im geschlossenen Gefässe her. Hier ist es zweifelhaft, was vorliegt. Es kann entweder $MgSO_4$ + Na_2CO_3 stabil sein und sich nur bei 160° im Umwandlungsintervall befinden, so dass es in Berührung mit Wasser $MgCO_3$ ausscheidet. Es wäre aber auch möglich, dass man sich bereits im Stabilitätsgebiet von $MgCO_3$ + Na_2SO_4 befindet. Um dies zu entscheiden, hätte man bloss den Versuch von Senarmont unter Zusatz von $NaCl$ zu wiederholen. Im ersteren Falle würde kein $MgCO_3$ entstehen, wohl aber im letzteren.

7. Schlussbemerkung.

Die angeführten Beispiele dürften dargethan haben, dass ein erhebliches Material für die Gleichgewichtserscheinungen bei höheren Temperaturen schon jetzt in den Beständen der analytischen Chemie und namentlich in der synthetischen Mineralchemie aufgestapelt ist. Die Chemie der höheren Temperaturen wird eines der vornehmlichsten Ziele der jetzt wieder erwachenden anorganischen Chemie sein, und die durch die rapide Entwickelung der organischen Chemie gelockerte Fühlung mit der Mineralogie wird auf diesem Gebiete von neuem entstehen, auf dem andererseits die Rolle der Kohlenstoffverbindungen sich in den Grenzen der übrigen Elemente halten wird. Begegnet auch das Experiment bei hohen Temperaturen in der Natur der Sache liegenden Schwierigkeiten, so wird doch der Pyrochemie ein wichtiger Faktor zu Hilfe kommen, der der bisherigen anorganischen Chemie noch nicht zur Seite hat stehen können: Die Kenntnis der Gleichgewichtsgesetze.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Schmelzpunktsverhältnisse reziproker Salzpaare abgeleitet. Sowohl das stabile als auch das labile (metastabile) Paar

[1]) Jahresbericht 1849, 225; Fouqué et Lévy, Synthèse des Minéraux et des Roches, S. 206. Paris 1882.

(falls letzteres auch beim Schmelzen labil bleibt) kann entweder drei kongruente oder eine kongruente und eine inkongruente Schmelze liefern, je nachdem das Salzpaar unverändert schmilzt oder ein drittes Salz beim Schmelzen ausscheidet.

2 Treten beim Schmelzen keine labilen Erscheinungen auf, so kann man das stabile Paar vom labilen durch Variierung der Mengenverhältnisse unterscheiden.

a. Im Falle kongruenter Schmelzen hat das stabile Paar stets nur einen, das labile Paar je nach den Mengenverhältnissen aber drei Schmelzpunkte.

b. Im Falle einer inkongruenten Schmelze behält das stabile Paar einen einzigen Schmelzpunkt, während das labile je nach den Mengenverhältnissen zwei Schmelzpunkte zeigt. Insbesondere kann hier der Fall eintreten, dass eine Mischung von zwei Salzen erst einen und bei weiterer Erhitzung einen zweiten scharfen Schmelzpunkt aufweist. Beide Schmelzpunkte sind freilich partiell. Das gleiche gilt von Doppelsalzen.

3. Es wurden einige Schmelzversuche mit $BaCO_3 + K_2SO_4$ und $BaSO_4 + K_2CO_3$ angestellt, aus denen sich ergiebt, dass das erstere Salzpaar das stabile System ist. Es bleibt ungewiss, ob dasselbe kongruent oder inkongruent (unter $BaSO_4$-Ausscheidung) schmilzt. Jedenfalls ist die $BaSO_4$-Ausscheidung eine geringe. Die damit in teilweisem Widerspruche stehenden Versuche von H. Rose werden diskutiert und dargethan, wie Roses analytische Methode die wahren Ergebnisse seiner eigenen Schmelzversuche völlig zu entstellen im stande war.

4. Das Aufschliessen der Mineralien mittels doppelter Umwandlung wird von diesem Gesichtspunkt aus mit der Überführung eines labilen Salzpaares in das stabile Paar identifiziert.

5. Einige Beispiele aus der pyrochemischen Mineralsynthese zeigen, dass auch auf diesem Gebiete vielfach die Überführung eines labilen Paares in das stabile mittels Schmelzung in Anwendung gekommen ist.

6. Den Gleichgewichtsgesetzen entgegen wirken eine Reihe von Einflüssen, die in ihrer Gesamtheit als die „Faktoren des Ungleichgewichts“ bezeichnet werden, und die bewirken, dass ein System, ohne an irgend einer Stelle schlechthin labile (metastabile) Erscheinungen aufzuweisen, doch, als Ganzes betrachtet, einen anderen Zustand einnimmt, als demselben infolge der idealen Gleichgewichtsgesetze bei den betrachteten Umständen (Druck und Temperatur) zukommen sollte.

Berlin-Wilmersdorf, Juni 1901.

Ein neues Laboratoriumsbarometer mit automatischer Nullenstellung.

Von

B. Woringer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die meisten in den Laboratorien vorhandenen Barometer haben eine in $^1/_1$ Millimeter geteilte Skala, dazu bei den Gefässbarometern einen Nonius, der die Zehntelmillimeter ablesen lässt.

Die obere Einstellung geschieht zweckmässig mittels eines Metallrohrabschnittes, dessen horizontale Basisebene zur scheinbaren Berührung der Quecksilberkuppe gebracht wird. An diesen Ring wird dann der Nonius befestigt; Zahn und Trieb vermitteln die genaue Einstellung.

Die Nulleinstellung geschieht häufig mit Hilfe einer gegen die Oberfläche gerichteten scharfen Spitze: man hebt das *Hg* im Gefäss so lange, bis das Ende der Spitze mit seinem Spiegelbild zusammenfällt. Hier sowohl als auch beim Heberbarometer ist sonach eine Thätigkeit erforderlich, die zeitraubend ist und deshalb eine Quelle von Fehlern darstellt.

Diese zeitraubende Thätigkeit kann dadurch ganz bedeutend vereinfacht werden, dass man den Durchmesser des Gefässes sehr gross macht; für lange Zeit ist dann nur eine einzige genaue Nulleinstellung erforderlich. — Ist z. B. der Durchmesser der *Hg*-Säule 1 cm, so genügt es für gewöhnliche Messungen, dem Gefäss einen Durchmesser von 15 cm zu geben. Die Variationen der *Hg*-Oberfläche im Gefäss betragen dann nur etwa 0·01 mm.

Ist das Gefäss nicht so weit, dann wird die Variation der *Hg*-Oberfläche in demselben dadurch berücksichtigt, dass die Skala des Messrohres nicht in $^1/_1$ Millimeter geteilt wird, sondern in etwas kleinere Teile. Dies ist für die Herstellung jedenfalls ein bedeutender Nachteil. Bei solchen Barometern können Fehler dadurch entstehen, dass die Reduktionen für die Wärmeausdehnung zu gross ausfallen, eben weil sie nach Millimetern berechnet werden. Dies tritt ein, wenn die Korrekturen an den Differenzen der Ablesungen vorgenommen werden.

z. B. habe bei einem transportablen Barometer die Röhre den inneren Durchmesser 8 mm, das Gefäss aber 50 mm; dann verhalten sich die Oberflächen wie $50^2 : 8^2 = 39{\cdot}062 : 1$; d. h. fällt das *Hg* im Rohr um 39·062 mm, so steigt ihm die Oberfläche im Gefäss um 1 mm entgegen. Es folgt daraus, dass die Skala so einzurichten ist, dass jeder Teilstrich die Länge 0·975 mm hat; die Ablesungen geben dann direkt die Drucke in Millimetern. Dann ist beispielsweise für eine Druckdifferenz von 60 mm die Temperaturkorrektur für 29° bei Glasskala: —0·30 mm. Im Messrohr ist aber *Hg* nur um $60 \times 0{\cdot}975 = 58{\cdot}50$ mm gefallen; für diese Länge ist aber die Temperaturkorrektur — 0·29 mm. Der Unterschied: 0·01 mm ist, aber für den extremen Fall sehr klein, für gewöhnlich zu vernachlässigen.

Sehr viel wichtiger ist die Verdunstung des *Hg* im Gefäss. Die Grösse der Oberfläche begünstigt die Verdunstung. Ohne Verdunstung werden die eben genannten Barometer, einmal montiert und justiert, stets gute Zahlen liefern. Nun ist es aber keine Seltenheit, dass so eingerichtete Instrumente, die Jahre lang benutzt worden sind, durch Verdunstung so viel *Hg* verloren haben, dass die als unveränderlich vorausgesetzte *Hg*-Oberfläche um mehrere Zehntel und noch mehr sich gesenkt hatte. Oft habe ich sie in Fensternischen hängen sehen, wo sie zeitweise den Sonnenstrahlen ausgesetzt sind, und da ist es zu verstehen, dass die Angaben eines solchen Barometers um fast 1 mm falsch können.

Diese Umstände veranlassten mich, eine automatische Nulleinstellung zu schaffen, welche die genannten Mängel nicht hat und sowohl zu Heber- als auch zu Gefässbarometern verwendet werden kann.

Die Nulleinstellung geschieht einfach in der Weise, dass Quecksilber aus einem Reservoir *U*, Fig. 1, durch ein Gummirohr oder festes Glasrohr *S*, mittels eines doppelt gebogenen, 1—2 mm weiten, mit dem Gefäss festverbundenen Glasröhrchens *A*, von oben in das Gefäss hinüber gedrückt wird. Ist das Reservoir, wie in der Figur, fest verbunden mit dem Gefäss, so gestattet ein bei *G* angebrachter Gummidruckballon das Überfüllen. Dabei wird immer so viel *Hg* in bas Gefäss gedrückt, dass die spitze Ausflussöffnung *A* in das *Hg* eintaucht. Lässt nun der Druck nach, so fliesst *Hg* so lange zurück, bis die Spitze *A* über der Oberfläche steht, dann reisst der *Hg*-Faden ab, und es hat sich gezeigt, dass bis auf etwa 0·02 mm die *Hg*-Oberfläche sich immer in dieselbe Lage einstellt. Damit sind die oben erwähnten Mängel beseitigt: die Verdunstung ist ohne Einfluss, die Skala hat Millimetereinteilung.

Eine ähnliche Nulleinstellung hatte ich vor Jahren kennen gelernt. Sie unterscheidet sich von der meinigen dadurch, dass das Zu- und Abflüssrohr A von unten, also im Quecksilber selbst, gegen die Oberfläche führt, also als Überlaufrohr in Anwendung kommt. Ich konnte dasselbe jedoch nicht verwenden, da die Hg-Oberfläche sich keineswegs gleichmässig einstellte. Ein kleines Stäubchen, das sich auf dem Rande festgesetzt hatte, genügte, um den Quecksilberfluss viel zu früh zu zerreissen.

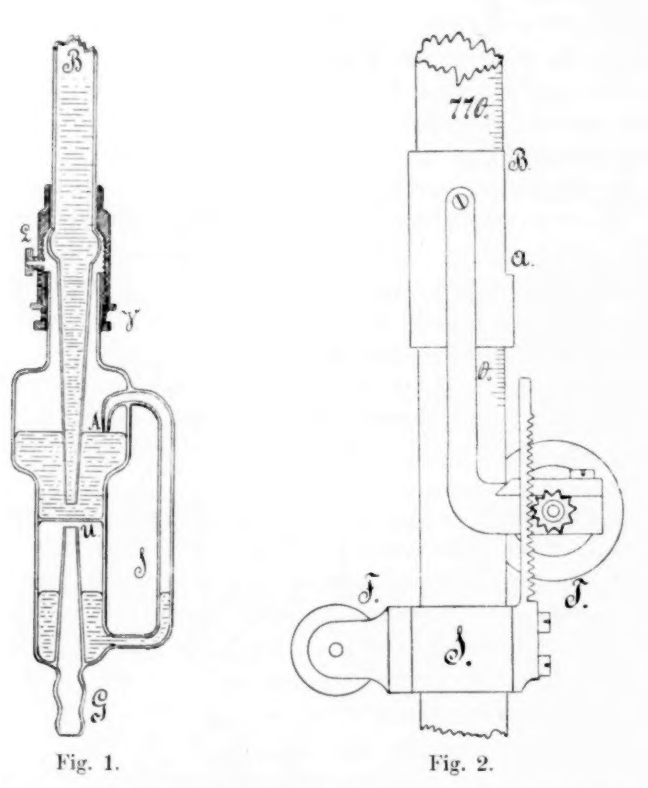


Fig. 1. Fig. 2.

Das Rohr B, Fig. 1, wird mit Teilung versehen, mittels der Stahlarmatur $L\,V$ auf das Gefäss aufgesetzt und so tief eingeschraubt, dass die Korrektur für Kapillardepression und für den Meniskus mitberücksichtigt sind; zur scharfen unveränderlichen Einstellung ist bei V ein feines Gewinde mit Kontremutter. L ist eine Luftschraube mit Wattepfropf.

Bevor ich dazu übergehe, hier einige Beobachtungszahlen zu geben, will ich noch kurz den Nonius beschreiben, den ich bei dem Barometer, dann auch bei Manometern etc. verwende. Achtet man darauf.

dass alle diese Instrumente gleich dicke Glasröhren haben, so kann bei allen derselbe Nonius verwendet werden. Gute Millimeterteilung ist selbstversändlich vorausgesetzt.

Fig. 2 zeigt den „verstellbaren" Nonius. Über die Glasröhre mit Skala lässt sich die Schelle *S* schieben und mit der Schraube *F* feststellen. An der Schelle ist die Zahnstange befestigt. Ferner lässt sich über das Glasrohr die Hülse *AB* mit schwacher Reibung schieben. Sie hat zwei Schienen, welche den Trieb *T* tragen, und kann also mit dem Trieb längs der Zahnstange auf und ab bewegt werden. — Bei *AB* ist eine flache Stelle angefeilt, mit Längsschlitz versehen, damit die Teilung frei sichtbar wird. Auf einer Seite des Schlitzes ist eine Noniusteilung. Der Nullpunkt derselben, bei *A*, ist genau 10 mm vom unteren Rand der Hülse entfernt. Dieser untere Rand wird auf Kuppentangierung eingestellt; hier werden die Millimeter, am Nonius die Bruchteile derselben abgelesen. Der Nonius hat sich gut bewährt; er gestattet mannigfache Verwendung.

Hier einige Beobachtungen.

1. Ein offenes U-Rohr hatte in der Mitte des einen Schenkels das doppelt gebogene Zuflussröhrchen; das *Hg* wurde übergeführt durch Heben eines mit ihm durch Gummischlauch verbundenen Reservoirs. Beim Senken des letzteren floss *Hg* zurück. In beiden Schenkeln steht das *Hg* gleich hoch.

a. Bei Verwendung des Kathetometers tangierte der horizontale Faden des Fernrohres beide Kuppen. Mit Hilfe einer schräg schraffierten Mattscheibe konnte, nachdem jedesmal *Hg* zu- und abgelassen war, scharf eingestellt werden.

Zehn aufeinander folgende Ablesungen waren:

57·75 57·75 57·70 57·70 57·70 57·75 57·73 57·73 57·75 57·75 mm,
das Mittel: 57·731 mm.

Das Kathetometer gab die Zehntel, die Hundertstel sind geschätzt.

Es ist der mittlere Fehler einer einzelnen Beobachtung: ± 0·023
„ „ des Mittelwertes: ± 0·007
wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes: ± 0·005
„ „ einer einzelnen Beobachtung: ± 0·015
also der Druck: 57·731 ± 0·005 mm.

b. Der eine Schenkel, nicht der mit dem Zuflussröhrchen, hatte den beschriebenen „verstellbaren Nonius. Für jede Ablesung wurde das *Hg* translociert. Ich fand:

81·98 82·00 82·02 82·00 81·99 82·02 81·99 82·00 81·98 82·00 mm,

das Mittel: 81·998 mm.

Es ist der mittlere Fehler einer einzelnen Beobachtung: ± 0·014
„ „ des Mittelwertes: ± 0·004
wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes: ± 0·003
„ „ einer einzelnen Beobachtung: ± 0·009
also der Druck: 81·998 ± 0·003 mm.

2. Hier folgen einige Ablesungen an dem oben beschriebenen Barometer.

a. Mit dem Kathetometer:

759·35 759·40 759·35 759·35 759·35 mm
759·40 759·35 759·33 759·35 759·40 „

das Mittel: 759·363 mm.

Es ist der mittlere Fehler einer einzelnen Beobachtung: ± 0·026
„ „ des Mittelwertes: ± 0·008
wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes: ± 0·006
„ „ einer einzelnen Beobachtung: ± 0·018
also der Barometerstand: 759·363 ± 0·006 mm.

b. Mit dem beschriebenen Nonius:

762·45 762·40 762·45 762·40 762·43 mm
762·45 762·40 762·45 762·43 762·45 „

das Mittel: 762·431 mm.

Es ist der mittlere Fehler einer einzelnen Beobachtung: ± 0·023
„ „ des Mittelwertes: ± 0·007
wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes: ± 0·005
„ „ einer einzelnen Beobachtung: ± 0·015
also der Barometerstand: 762·431 ± 0·005 mm.

Vergleichen wir die „wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung“, so sehen wir, dass sie innerhalb drei Hundertstelmillimeter liegen. Die beschriebene Nulleinstellung genügt also vollkommen den gewöhnlich gestellten Forderungen an ein Laboratoriumsbarometer.

Grunewald-Berlin.

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

A. Werner und **Ch. Herty.**

(IV. Abhandlung.)

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung schliesst sich an die früher unter demselben Titel veröffentlichten, gemeinschaftlich mit A. Miolati durchgeführten Arbeiten an. Sie vervollständigt in verschiedener Hinsicht das experimentelle Material über die elektrischen Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen; in der Hauptsache hat sie jedoch den Zweck, eine in der Zwischenzeit erschienene Arbeit von Em. Petersen ins richtige Licht zu stellen.

Die soeben erwähnte Publikation findet sich unter dem Titel: „Über die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen" in dieser Zeitschrift (**22**, 410). Die Resultate, zu denen Em. Petersen auf Grund seiner Versuche gelangt ist, stehen mit der ganzen Chemie der Metallammoniaksalze im Widerspruch, und da der Verfasser mit der Veröffentlichung seiner Versuchsergebnisse eine Kritik der früheren, dem gleichen Zwecke dienenden Untersuchungen verbunden hat, so sehen wir uns gezwungen, uns etwas eingehender mit seiner Abhandlung zu beschäftigen.

Wir glauben schon einleitend sagen zu müssen, dass die Abhandlung von Herrn Em. Petersen ein Beweis dafür ist, dass der Autor das von ihm bearbeitete Gebiet nicht so beherrscht hat, wie es wünschenswert gewesen wäre. Die von ihm geübte Kritik ist ganz unhaltbar, und seine Versuche sind zum Teil gerade so durchgeführt worden, dass sie zu unrichtigen Folgerungen führen mussten. Dies zu beweisen, ist der Zweck des Folgenden.

Werner und Miolati haben, auf Grund einer systematischen Untersuchung der molekularen Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen, die Grenzen bestimmt, innerhalb welcher die Werte der Leitfähigkeiten von Salzen mit gleicher Anzahl von Ionen sich bewegen. Aus dieser Zusammenstellung konnte eine empirische Regel abgeleitet

werden, die dazu dienen soll, aus der Grössenordnung der Leitfähigkeit von Salzen, deren Ionenzahl zweifelhaft ist, auf die Anzahl der Ionen, in die sie sich spalten, zu schliessen. Als Basis hierzu wurden die Leitfähigkeiten von solchen Metallammoniaksalzen gewählt, über deren Ionenzahl man mit einiger Wahrscheinlichkeit, aus dem bis dahin festgestellten chemischen Verhalten, einen Schluss ziehen konnte. Es konnte dabei auch gezeigt werden, dass diese Leitfähigkeitswerte denjenigen stark dissociierter, einfacher Salze mit gleicher Ionenzahl, sehr nahe kommen. Diese Grundlage ist so einfach, dass sie einer ausführlichen Begründung wohl entbehren kann. Für die Ableitung haben wir die Werte bei der Verdünnung von 1000 Litern gewählt, einerseits weil bei dieser Verdünnung die Verhältnisse in den Lösungen solche sind, dass individuelle Abweichungen in der Regel schon gehoben sind, und andererseits weil bei dieser Verdünnung nur wenige Substanzen wegen zu grosser Schwerlöslichkeit den Bestimmungen unzugänglich sein werden. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass man durch Anstellung ähnlicher Vergleiche über die Leitfähigkeiten bei anderen Verdünnungen, respektive bei anderen, als der von uns gewählten Temperatur von 25°, zu dem gleichen Resultat gelangen kann.

Dieser eben erörterten Ableitung, die nur ein Ausdruck von Thatsachen ist, steht Herr Petersen ablehnend gegenüber. Er hat zunächst daran zu tadeln, dass sie an Unbestimmtheit leide, und im weiteren, dass sie sich kaum als theoretisch wahrscheinlich begründen lasse.

Diesen Aussetzungen gegenüber ist in erster Linie zu erwidern, dass bis jetzt kein Fall bekannt geworden ist, in dem unsere einfache empirische Regel sich als ungenügend erwiesen hat, denn die derselben entgegenstehenden Bestimmungen von Petersen können, wie wir zeigen werden, bei der Beurteilung nicht in Frage kommen. Da der praktische Erfolg der Regel die Hauptsache ist, so könnten wir uns mit diesem Hinweis begnügen, denn eine theoretische Begründung haben wir nicht versucht. Immerhin sei darauf hingewiesen, dass gerade das, was Petersen als Hauptargumente theoretischer Natur gegen die Regel aufzählt, sicher ganz unwesentlich ist. Es sind dies die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit und der verschiedene Dissociationsgrad. Der Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit wird darum nicht sehr gross sein, weil die Molekulargewichte der in Frage kommenden komplexen Ionen im allgemeinen so gross sind, dass die möglichen Differenzen nur von untergeordnetem Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit sein werden; der Dissociationsgrad wird darum ziemlich übereinstimmend sein müssen, weil wir es bei den in Betracht

kommenden Verbindungen, den dissociierenden Metallammoniaksalzen, mit Ammoniumverbindungen von quarternärem Charakter, also mit alkalisalzähnlichen Salzen zu thun haben.

Wir glauben deshalb, dass einer objektiven Betrachtung sogar die theoretische Begründung der empirischen Regel nicht zu schwer fallen würde. Damit wäre jedoch für den Zweck, den unsere Untersuchungen angestrebt haben, nichts Wesentliches gewonnen; die empirische Regel genügt uns.

Was nun die Leitfähigkeitsbestimmungen von Herrn Petersen betrifft, so ist über dieselben folgendes zu bemerken. Die Leitfähigkeiten derjenigen Salze, die in wässeriger Lösung ohne tiefergehende Veränderung löslich sind, Dinitritotetramminsalze $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)NO_3$, Carbonatotetramminkobaltbromid $\left(Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Br$ und Trinitritotriamminkobalt entsprechen den von uns festgestellten Grössenordnungen. Auch diejenige von $Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}$, bei 25°, d. h. also diejenige von $\left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$ stimmt mit der von uns gefundenen überein. In Bezug auf letzteres Salz ist jedoch das hervorzuheben, was Petersen von unseren bei 0° gemachten Bestimmungen sagt: „Die Verfasser glauben, aus den bei 0° gefundenen niedrigen Werten schliessen zu können, dass das Chloratom anfänglich nicht als Ion wirkt. Dieser Schluss ist aber ganz willkürlich; wie die unten zu erwähnenden Versuche zeigen, haben sämtliche untersuchten Salze bei 0° eine Leitfähigkeit, die nur etwa halb so gross wie die bei 25° gefundene und für die meisten nicht grösser als die des Dinitrotriamminchlorids ist." Es wird uns da eine Behauptung untergeschoben, die wir natürlich niemals aufgestellt haben. Wir haben aus der Grössenordnung der Leitfähigkeit von $Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}$ bei 0°, durch Vergleich mit derjenigen von Chlorkalium, Baryumchlorid u. s. w. bei 0°, auf die Ionenzahl geschlossen. Dies führte uns zum Resultat, dass nach dem Konstantwerden der Leitfähigkeitswerte ein zweiioniges Salz vorhanden sein muss, welches nur $\left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cl$ sein kann. Nur aus der mit der Zeit rasch steigenden Leitfähigkeit haben wir den Schluss gezogen, dass das Chlor anfänglich nicht als Ion vorhanden ist, da eine andere Interpretation der Versuchsresultate gar nicht möglich ist. Alle anderen Leitfähigkeitsbestimmungen von Petersen sind an Verbindungen durchgeführt worden, deren Ionenzahl in wässeriger Lösung rasch wächst, und

da hierauf gar keine Rücksicht genommen worden ist, so müssen die aus diesen Zahlen für α berechneten Werte, welche in die zu besprechende Formel zur Berechnung des Dissociationsgrades eingesetzt werden, unrichtig sein.

An Stelle unserer empirischen Regel sucht Em. Petersen die Zahl der Ionen (k), in die sich die Metallammoniaksalze spalten, aus der Formel $i = 1 + (k - 1)\alpha$ zu bestimmen; i wird aus der Gefrierpunktserniedrigung und α aus den Leitfähigkeitsbestimmungen abgeleitet. Theoretisch lässt sich hiergegen natürlich nichts einwenden, praktisch aber sehr viel. Berücksichtigt man nämlich, mit welcher peinlichen Sorgfalt und welchen subtilen Apparaten die Bestimmungen der Gefrierpunktsdepressionen ausgeführt werden müssen, welche dem von Petersen angestellten Zweck dienen sollen, und liest man dann die Beschreibung, die Em. Petersen von seiner Arbeit giebt[1]. „Die fein gepulverte, genau abgewogene Menge des Salzes u. s. w.: der Gefrierpunkt des reinen Wassers wurde nach jeder Versuchsreihe bestimmt," so kann man diese Art des Vorgehens mindestens als sehr unvorsichtig bezeichnen. Gewöhnlich wird man in dem zur Kryoskopie verwendeten Gefäss den Gefrierpunkt des Wassers bestimmen und in diesem Wasser dann die Substanz auflösen. Wenn dies nicht geschieht, so addieren sich die Depressionen, die durch zufällige Unreinigkeiten des Gefässes u. s. w. hervorgerufen werden können, zu den richtigen Depressionswerten. Durch diese Arbeitsweise werden somit die Versuche von Petersen unkontrollierbar; durch die vollständige Nichtachtung alles dessen, was unsere Versuche über die Bildung neuer Ionen aus komplexen Metallammoniaken festgestellt haben, sowohl bei den Bestimmungen von i als auch von α, wird für jeden mit dem Thema Vertrauten sofort ersichtlich, dass nur unrichtige Werte für die Ionenzahlen erhalten werden konnten. Schon die Überlegung, dass die nach seinen Zahlen in den Lösungen vorhandenen Ionen in keiner Weise nachweisbar sind, hätte Herrn Petersen veranlassen sollen, bei der Publikation etwas vorsichtiger zu sein.

Es mögen nur kurz einige der Bestimmungen beleuchtet werden. Vom Chlorodinitrotriamminkobalt, von dem Miolati und ich gezeigt haben, dass selbst bei 0° eine sehr rasche Ionisation des einen Chloratoms erfolgt, wird ohne Rücksicht darauf, und ohne dass man weiss, in welchem Zustand die verwendete Lösung sich befand, eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt. Für Flavo- und Croceonitrat $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)NO_3$

[1] Diese Zeitschr. **22**, 412 (1897).

somit vollständig beständige Salze, wird für i aus der Gefrierpunktsbestimmung bei 100 Litern 3·29 und 3·1 gefunden, obwohl in der Lösung keine NO_2-Ionen nachweisbar sind. Wir haben mit dem entsprechenden Chlorid bei 250 Litern, $i = 1·90$ und $2·05$ erhalten.

Beim Chloronitrotetramminkobaltchlorid $\left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl$, hat Herr Petersen bei 200 Litern Verdünnung $i = 3·85$ gefunden, während wir in unseren Versuchen bei 125 und 250 Litern, i zu 3·0 bestimmt haben, entsprechend der schon früher festgestellten Dissociation in $\left(Co \begin{matrix} OH_2 \\ NO_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)^+$ und Cl_2^-.

Bei den grünen Dichlorotetramminsalzen bemerkt Petersen, dass seine Lösungen schon violett geworden seien, ehe er noch die Bestimmungen angefangen habe. Dennoch werden Gefrierpunktsbestimmungen durchgeführt, und es wird dann für i 3 bis 3·45 gefunden.

Wir haben die Bestimmungen mit dem bei 0° vollständig beständigen Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid durchgeführt und $i = 1·9$ gefunden. Bei dem entsprechenden Bromid dieser Reihe giebt Petersen $i = 2·5 - 2·6$ an und beim Dibromonitrat sogar $3·47 - 3·66$.

Gerade die zuletzt besprochenen Beispiele der Petersenschen Untersuchung zeigen, wie wertlos dessen Bestimmungen sein müssen, für $\left(Co \begin{matrix} Cl_2 \\ en_2 \end{matrix}\right)Br$ findet er $i = 2·5$ bis $2·6$, dagegen für $\left(Co \begin{matrix} Br_2 \\ en_2 \end{matrix}\right)NO_3$, i zu $3·67 - 3·66$. Wir haben bei unseren Versuchen auch vierionige und dreiionige Salze berücksichtigt.

Folgendes ist das Bild der von uns erhaltenen Werte:

		250 Liter	500 Liter
vierioniges Salz	$(Co(NH_3)_6)Cl_3$	3·91; 3·94	4·06; 4·19
dreiioniges „	$\left(Co \begin{matrix} NO_2 \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right)Cl_2$	2·91;	3·08; 2·89
„ „	$\left(Co \begin{matrix} NO_2 \\ OH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl_2$	3·08; 3·02 3·04;	
zweiioniges „	$\left(Co \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl$	1·9; 2·05	
„ „	$\left(Co \begin{matrix} Cl_2 \\ en_2 \end{matrix}\right)Cl$	1·9; 2·05	

Es ergiebt sich hieraus, dass die i-Werte aus den Gefrierpunktsdepressionen die Ionenzahlen richtig angeben; die Schwankungen entsprechen den bei diesen Versuchen nicht zu vermeidenden Fehlerquellen. Die Fehler werden natürlich um so grösser, je verdünnter die Lösungen sind, weil der absolute Wert der Depression immer kleiner

wird, und die sich gleichbleibenden Beobachtungsfehler einen immer grösseren Betrag ausmachen.

Wir glauben, im obigen nachgewiesen zu haben, dass die unseren Arbeiten entgegengestellten Versuche von Petersen nicht so ausgeführt worden sind, dass sie in irgend einem Punkte unseren früheren Entwickelungen Abbruch thun könnten. Dasselbe ist der Fall mit den ebenfalls von Petersen durchgeführten, von Jörgensen veröffentlichten Bestimmungen über Platinammoniaksalze, die wir, an der Hand erneuter Bestimmungen im experimentellen Teil noch beleuchten werden.

Experimenteller Teil.

Die von uns ausgeführten Bestimmungen können in zwei Gruppen geordnet werden. Diejenigen der ersten sollten dazu dienen, den Einfluss festzustellen, den die Substitution von Äthylendiamin für Ammoniak in Metallammoniaksalzen auf die elektrische Leitfähigkeit ausübt. Die anderen Versuche sind ausgeführt worden, um die früheren zu ergänzen und dadurch auf einer möglichst lückenfreien Grundlage die Resultate und die Kritik von Petersen zurückweisen zu können.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden wie früher nach der allgemein üblichen Methode von Kohlrausch, in der Anordnung, welche Ostwald vorgeschlagen hat, durchgeführt.

A. Elektrische Leitfähigkeiten äthylendiaminhaltiger Kobaltiaksalze.

	Diäthylendiamindiamminkobaltnitrat $\left(Co\frac{(NH_3)_2}{en_2}\right)(NO_3)_3$			Hexamminkobaltnitrat $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$
v	μ_1	μ_2	μ	μ
125	310·95	313·06	312·01	—
250	338·95	341·23	340·09	353·5
500	363·33	365·30	364·32	379·8
1000	382·29	385·96	384·13	396·6
2000	400·55	403·24	401·90	412·4

	Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid $\left(Co\frac{(NH_3)_2}{en_2}\right)Cl_3$			Hexamminkobaltchlorid $(Co(NH_3)_6)Cl_3$
125	299·82	296·94	298·38	345·2
250	324·46	321·46	322·96	382·2
500	345·99	344·38	345·19	411·2
1000	367·08	364·14	365·61	431·6
2000	387·44	380·93	381·24	451·4

	Triäthylendiaminkobaltichlorid $(Co\,en_3)Cl_3$			Hexamminkobaltichlorid $(Co(NH_3)_6)Cl_3$
v	μ_1	μ_2	μ	μ
125	284·41	283·23	283·82	345·2
250	309·55	308·96	309·26	382·2
500	332·18	334·38	333·28	411·2
1000	350·92	352·35	351·64	431·6
2000	368·48	367·47	367·98	451·4

	Triäthylendiaminkobaltinitrat $(Co\,en_3)(NO_3)_3$			Hexamminkobaltinitrat
125	295·51	293·87	294·69	—
250	316·90	315·90	316·40	353·5
500	346·98	340·27	363·63	379·8
1000	358·42	361·36	359·84	396·6
2000	378·95	371·42	375·19	412·4

	Chlorodiäthylendiaminamminkobaltichlorid $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NH_3\\en_4\end{matrix}\right)Cl_2$			Chloropentamminkobaltchlorid $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$
125	204·27	203·18	203·73	—
250	213·87	213·59	213·73	236·5
500	223·64	219·71	221·68	249·2
1000	232·31	228·66	230·49	261·3
2000	233·28	232·32	232·80	274·0

	Chlordiäthylendiaminamminkobaltnitrat $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NH_3\\en_2\end{matrix}\right)(NO_3)_2$			Chloropentamminkobaltnitrat $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)(NO_3)_2$
125	205·36	204·51	204·94	201·10
250	217·69	216·47	217·68	211·55
500	228·59	225·48	227·04	221·20
1000	240·75	236·49	238·62	228·15
2000	251·58	244·24	247·91	232·35

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich, dass allgemein durch den Eintritt von Äthylendiamin in das komplexe Kobaltammoniakradikal die molekulare Leitfähigkeit abnimmt. Der quantitative Betrag dieser Abnahme wechselt zwar in ziemlich weiten Grenzen. Man wird noch viel mehr experimentelles Material sammeln müssen, um einen tieferen Einblick gewinnen zu können.

Der weitere Vergleich von äthylendiaminhaltigen Verbindungen mit den entsprechenden Ammoniakkörpern konnte jedoch aus Gründen, die sich aus den folgenden Beobachtungen ergeben, nicht in dem Umfange durchgeführt werden, wie es ursprünglich beabsichtigt war. Es

hat sich nämlich herausgestellt, dass viele Salze durch Berührung mit den Platinelektroden zersetzt werden.

Während z. B. das Oxalatodiäthylendiaminkobaltbromid brauchbare Resultate giebt, ist dies bei der entsprechenden Ammoniakverbindung nicht der Fall.

$$\left(Co^{C_2O_4}_{en_2}\right)Br.$$

v	μ_1	μ_2	μ
125	84·54	84·12	84·33
250	86·30	85·14	85·72
500	87·50	86·48	86·99
1000	88·57	87·95	88·26
2000	—	90·94	90·94

Das Oxalatotetramminkobaltbromid zeigte folgendes, ganz unerwartetes Verhalten. Die Verdünnung war 125 Liter.

	μ
Messung sofort nach Einsetzen der Elektrode	92·28
nach 3 Minuten	108·89
„ 6 „	122·68
„ 9 „	131·93
„ 12 „	137·53
„ 15 „	134·40
„ 18 „	126·03
„ 21 „	123·79
„ 24 „	125·45

Während dieser Zeit hatte die Zelle im Thermostaten gestanden, ohne dass die Flüssigkeit umgerührt worden war. Beim Herausnehmen aus dem Thermostaten, nach zweistündigen Stehen, waren die Elektroden mit Gasblasen besetzt. Die Flüssigkeit war deutlich in zwei verschieden stark gefärbte Schichten geteilt: die untere, intensiver gefärbte, von der unteren Elektrode bis zum Boden des Gefässes reichend und die obere, hellere, den Raum von der unteren Elektrode bis zur Oberfläche ausfüllend. Wurden nun die Schichten vermischt, so ergab sich μ 125 = 150·52.

Da es nicht unmöglich schien, dass die Zersetzung durch den elektrischen Strom erfolgt war, so wurde eine Probe während 20 Minuten dem Wechselstrom unterworfen. Es hatten sich nach dieser Zeit reichliche Gasblasen an den Elektroden festgesetzt. Die Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Elektroden war fast farblos, während ober- und unterhalb intensiver gefärbte Schichten vorhanden waren.

Bei einem weiteren Versuche konnte jedoch konstatiert werden, dass durch die platinierten Elektroden, auch ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes, die Zersetzung des Salzes unter Bildung von

Gasblasen stattfindet. Verschieden platinierte Elektroden zeigten immer die gleiche Erscheinung, auch nach zweitägigem Auswaschen. Bei niedriger Temperatur erfolgt die Zersetzung langsamer; nach zehn Minuten konnten nur einige wenige Gasblasen beobachtet werden. Da die Erscheinung der Zersetzung möglicherweise der Gegenwart des Platinmohrs zuzuschreiben war, so wurden die Elektroden davon befreit und mit den blanken Platinblechen die Untersuchung wiederholt. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen das Oxalatotetramminkobaltbromid vollständig beständig ist. Es wurde daher die Leitfähigkeit bestimmt, nachdem die Konstante der Zelle für nicht platinierte Elektroden festgestellt worden war. Die Schwierigkeit, das Tonminimum genau zu bestimmen, und die Möglichkeit geringer Polarisation lässt die so gefundenen Werte nur als angenäherte erscheinen.

v	μ
125	89·12
250	93·76
1000	97·67
2000	100·59

Auch in diesem Fall ist somit die Leitfähigkeit des Äthylendiaminkörpers kleiner als diejenige der Ammoniakverbindung.

Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltnitrat, $\left(Co\begin{matrix}en_2\\(NCS)_2\end{matrix}\right)NO_3$.

Die Untersuchung dieses Salzes ergab bald, dass auch bei ihm eine Zersetzungserscheinung Platz greift. Die Werte von μ zeigten nämlich einen Unterschied, je nachdem sie sofort nach der Verdünnung gemessen wurden oder einige Zeit nachher, etwa nach 3 Minuten.

Folgende Übersicht giebt ein Bild dieser Verhältnisse.

v	μ Sofort gemessen	μ Nach drei Minuten oder Konstantwerden	Differenz
125	84·86	88·46	1·46
250	88·61	93·81	3·38
500	95·06	101·50	4·52
1000	102·54	112·54	6·92
2000	114·70	133·63	13·25

Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltnitrat, $CO\left(\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right)NO_3$.

Die Zersetzung dieses mit dem vorhergehenden isomeren Salzes war wesentlich stärker ausgeprägt. Bei der Verdünnung von 125 Litern zeigte sich folgendes:

	μ
Sofort nach der Auflösung	86·64
Nach 3 Minuten	89·54
„ 6 „	91·46
„ 9 „	93·78
„ 12 „	94·96
„ 15 „	96·18
„ 20 „	97·02

Um das Verhalten eines Rhodanatoamminkobaltsalzes kennen zu lernen, wurde das schön krystallisierte Isorhodanatopentamminkobaltbisulfat untersucht. Es wurde beobachtet:

	v	μ
	125	127·77
	250	149·87
	500	163·92
Nach 12 Minuten	500	178·26
„ 37 „	„	213·63
„ 50 „	„	225·28

Nach dieser Zeit hatten sich auf den Elektroden Gasblasen festgesetzt; nach Durchschütteln der Lösung ergab sich für μ ein geringerer Wert, nämlich $= 206·81$, doch schon nach 5 Minuten war er auf 223·43 gestiegen, und zahlreiche Gasblasen waren zu beobachten.

Eine noch nicht in Berührung mit den platinierten Elektroden gewesene Lösung, auf 500 Liter verdünnt, zeigte nach 17 Stunden nicht die Spur einer Zersetzung. Es unterliegt infolge dieser Versuche keinem Zweifel, dass nur die Berührung mit den Elektroden die Zersetzung hervorbringt. Dass auch hier wieder die Zersetzung durch den Platinmohr hervorgebracht wird, zeigen die mit blanken Elektroden bestimmten Leitfähigkeiten.

v	μ
125	120·02
250	140·36
500	161·48
1000	184·82
2000	213·07

B. Leitfähigkeiten von Salzen mit komplexen Ionen, die in wässeriger Lösung eine Hydratisierung erleiden.

Die im folgenden Abschnitte mitgeteilten Messungen wurden an Verbindungen durchgeführt, die in wässeriger Lösung durch Aufnahme von Wasser in Aquoverbindungen übergehen, wobei einzelne, ursprünglich zum komplexen Radikal gehörige Säurereste die Möglichkeit erlangen, abzudissociieren.

Es mögen die experimentellen Ergebnisse der theoretischen Betrachtung vorangehen.

In allen diesen Bestimmungen wurde die abgewogene Menge Substanz der in der Zelle befindlichen, abgewogenen Menge Wasser zugesetzt, so dass die Auflösung in der Zelle erfolgte. Bei den bei 0° vorgenommenen Versuchen wurde das Wasser in der Zelle zunächst auf etwa 0° abgekühlt und dann erst die entsprechende Gewichtsmenge Salz hinzugegeben; dadurch wurde die bei der Auflösung bei höherer Temperatur erfolgende Umwandlung vermieden. Um einen möglichst genauen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse zu erhalten, wurden stets die genauen Zeiten, die zur Lösung u. s. w. bis zur ersten Ablesung nötig waren, bestimmt. Diese Zeiten finden sich in Klammern eingeschlossen.

I. 1·6-Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right)Cl$ (grünes).

Temperatur 25°.

$v = 125·6$		$v = 125$		$v = 124·79$	
	μ		μ		μ
(30 Sek.)	91·28	(30 Sek.)	94·52	(1 Min. 15 Sek.)	92·66
nach 30 Sek.	92·42	nach 1 Min.	95·30	nach 1 Min.	93·78
„ 1 Min. 30 „	93·56	„ 2 „	96·08	„ 2 „	94·54
„ 2 „ 30 „	94·32	„ 4 „	97·06	„ 4 „	95·88
„ 3 „ 30 „	94·72	„ 6 „	98·06	„ 6 „	96·66
„ 5 „ 30 „	95·88	„ 8 „	99·26	„ 56 „	113·26
„ 10 „ 30 „	99·48	„ 10 „	100·30	„ 146 „	140·98
		„ 80 „	121·48	„ 5 Tagen	276·24
		„ 166 „	145·48	„ 7 „	276·24

Während der Dauer der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit war an der Lösung eine fortschreitende Änderung der Farbe zu beobachten. Die ursprünglich dunkelgrasgrüne Lösung wurde nach und nach gräulich missfarbig und zum Schluss rosa mit violettem Stich.

Eine Bestimmung der Leitfähigkeit obigen Salzes bei 0° ergab für $v = 125$, $\mu = 51·46$, und zwar blieb dieser Wert während $1\frac{1}{2}$ Stunde vollständig unverändert, woraus sich die vollkommene Beständigkeit des Salzes bei 0° ergiebt. Es lag deshalb nahe, die Molekulargrösse des Salzes nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen. Der Gefrierpunkt des Wassers wurde jeweilen vor dem Zusatz der Substanz bestimmt.

Substanzmenge	Depression	Lösungsmittel	Molekulargewicht
0·0470	0·0295	20·08	147·3
0·0470	0·0295	20·04	147·8

Für $\frac{m}{2} = \frac{285 \cdot 67}{2}$ berechnet sich 142·84.

Diese Versuche ergeben bei der Umrechnung:

v	Depression	Molekulare Depression	i
122·3	0·0295	36·08	1·94
122·1	0·0295	36·01	1·93

d. h., das Salz ist in zwei Ionen gespalten.

1·2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid, $\left(Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$ (violett).

Temperatur 25°.

$v = 125$		μ	$v = 124 \cdot 79$		μ
	(3 Min.)	93·38		(3 Min.)	91·54
Nach	1 Min.	95·30	Nach	1 Min.	93·78
„	2 „	97·28	„	2 „	95·68
„	3 „	98·88	„	3 „	97·63
„	4 „	100·49	„	4 „	98·81
„	6 „	103·82	„	6 „	101·66
„	10 „	109·37	„	10 „	108·35
„	18 „	120·97	„	18 „	118·36
„	34 „	139·21	„	34 „	135·90
			„	56 „	161·72
			„	199 „	209·06
			„	4 Tagen	266·43
			„	6 „	266·43

Bestimmungen bei 0°.

$v = 124 \cdot 05$		μ
	(5 Minuten)	49·68
Nach	1 Minute	49·48
„	3 „	49·08
„	5 „	48·88
„	7 „	48·68
„	11 „	48·49
„	24 „	49·12
„	34 „	49·28
„	44 „	49·78
„	54 „	50·29

Es dissociiert somit auch das Violeochlorid in normaler Weise, in $\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)^+$ und Cl^-.

Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrat, $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)NO_3$ (grün).
Temperatur 25°.

$v = 125$ Liter	μ	$v = 125$ Liter	μ
(5 Minuten)	96·08	(5 Minuten)	95·44
Nach 1 Minute	97·68	Nach 1 Minute	96·62
„ 2 „	99·20	„ 2 „	98·18
„ 3 „	100·49	„ 3 „	99·78
„ 4 „	101·94	„ 4 „	100·98
„ 6 „	104·22	„ 6 „	103·42
„ 10 „	108·47	„ 10 „	107·68
„ 18 „	114·35	„ 18 „	113·89
„ 34 „	123·42	„ 34 „	122·97
„ 107 „	138·62		
„ 26 Stunden	233·36		
„ 4 Tagen	264·30		

Temperatur 0°. $v = 123·71$ Liter.

	μ
(25 Minuten)	52·04
nach 1 Minute	51·74
„ 2 „	51·82
„ 4 „	51·62
„ 6 „	51·52
„ 10 „	51·41
„ 18 „	51·74
„ 34 „	52·81
„ 54 „	53·74
„ 84 „	54·81 Temperatur = 0·3°.

Diese Leitfähigkeit entspricht der normalen Dissociation in $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)^+$ und NO_3^-.

Um zu bestimmen, ob die Wassermengen, mit wachsender Verdünnung, von Einfluss auf die Hydratation des Salzes in Lösung sind, wurden folgende Messungen durchgeführt:

$v = 125$	$k = \frac{\frac{a}{b}}{w}$	$v = 250$	$k = \frac{\frac{a}{b}}{w}$	$v = 500$	$k = \frac{\frac{a}{b}}{w}$
(5 Min.)	0·0007712	(4½ Min.)	0·0003981	(6 Min.)	0·0002045
nach 1 Min.	0·0007840	nach 1 Min.	0·0004046	nach 1 Min.	0·0002087
„ 2 „	0·0007968	„ 2 „	0·0004097	„ 2 „	0·0002113
„ 3 „	0·0008066	„ 3 „	0·0004182	„ 3 „	0·0002157
„ 4 „	0·0008180	„ 4 „	0·0004234	„ 4 „	0·0002192
„ 6 „	0·0008364	„ 12 „	0·0004591	„ 6 „	0·0002246
„ 10 „	0·0008708	„ 28 „	0·0005017	„ 10 „	0·0002338
„ 18 „	0·0009174			„ 18 „	0·0002473
„ 34 „	0·0009900			„ 34 „	0·0002690

Von einer ausgeprägten Verstärkung der Wirkung, durch grössere Wassermengen, kann somit nicht gesprochen werden.

1·2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltinitrat, $\left(Co\,{en_2 \atop Cl_2}\right)NO_3$ (violett).

Temperatur 25°. Verdünnung = 125 Liter.

	μ		μ
(4 Minuten)	96·08	(4³/₄ Minuten)	97·38
nach 1 Minute	97·68	nach 1 Minute	99·77
„ 2 „	100·08	„ 2 „	101·80
„ 3 „	102·13	„ 3 „	103·44
„ 4 „	103·39	„ 4 „	105·51
„ 5 „	105·06	„ 5 „	106·80
„ 7 „	108·49	„ 7 „	110·73
„ 11 „	114·81	„ 11 „	113·89
„ 19 „	126·39	„ 19 „	123·45
„ 35 „	145·48	„ 35 „	142·98
„ 3 Tagen	276·24		
„ 5 „	276·18		

Temperatur 0°. v = 124·71.

	μ	
(17 Minuten)	51·39	
nach 1 Minute	51·19	
„ 2 „	50·99	
„ 4 „	50·56	
„ 8 „	50·26	
„ 12 „	50·15	
„ 20 „	50·36	
„ 28 „	56·56	
„ 44 „	51·50	
„ 96 „	53·95	
„ 160 „	57·95	Temperatur 0·3°.

Das Salz ist somit bei 0° vollständig beständig.

In den folgenden Messungen behandeln wir noch einmal das, schon früher von Miolati und Werner untersuchte, Dichloroaquotriamminkobaltchlorid $\left(\begin{matrix} Cl_2 \\ Co\,OH_2 \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right)Cl$, um die merkwürdigen Resultate von E. Petersen in richtiger Weise beleuchten zu können. Wir haben uns nicht bemüht, Bestimmungen bei 25° durchzuführen, denn die raschen Farbenänderungen der Lösungen bei dieser Temperatur lassen gar keinen Zweifel aufkommen, dass sich folgende Reaktion:

$$\left(\begin{matrix} Cl_2 \\ Co\,OH_2 \\ (NO_3)_3 \end{matrix}\right)Cl + HO_2 = \left(\begin{matrix} Cl \\ Co(HO_2)_2 \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right)Cl_2,$$

schon zum grössten Teil vollzogen hat, bevor man zur Ausführung einer Bestimmung gelangt.

Wir lösten deshalb das Salz stets in abgewogenen Mengen Wasser von 0° und kühlten auch die Elektroden, vor dem Einsetzen, auf diese Temperatur ab. Schon die frühere Untersuchung hat gelehrt, dass man verwertbare Resultate nur bei möglichst raschem Arbeiten erhalten kann. Wir haben bei allen unseren Bestimmungen genau notiert, wieviel Zeit zur Lösung notwendig war, d. h. welches Zeitintervall bis zur ersten Ablesung auf der Brücke gebraucht wurde. Dadurch verschwindet die in den früheren Bestimmungen noch vorhandene Unsicherheit, die in dem Ausdruck „möglichst schnell bestimmt" zur Geltung kam.

Ein einziger Experimentator kann die Bestimmungen nicht durchführen, es müssen stets zwei sich in die Hände arbeiten; der eine beobachtet das Chronometer, setzt das Element in Gang und notiert, während der andere die Auflösung der Substanz besorgt, die durch Verreiben der Partikelchen, Umrühren u. s. w. beschleunigt werden muss. Zellen mit ovalem Boden sind hier vorzuziehen, weil sich in demselben die ungelösten festen Teile leichter vereinigen.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen hat uns Ed. Humphrey in sehr geschickter Weise unterstützt.

Temperatur 0°. Verdünnung = 25 Liter.

	I.		II.		III.
Zeit	μ		μ		μ
1¼ Min.	94·16	40 Sek.	76·69	30 Sek.	73·68
Nach 30 Sek.	104·07		88·94		86·82
„ 60 „	108·02		95·00		94·48
„ 2 Min.	113·92		105·36		105·36
„ 3 „	118·42		—		—
„ 4 „	—		—		112·51
„ 5 „	120·23		—		—

E. Petersen hat als Anfangswert $\mu = 127 \cdot 4$ angegeben. — Die Farbe der Lösung war bei den ersten Bestimmungen blaugrün und wurde kurz nachher dunkelblau. Es wurde peinlich darauf geachtet, dass vollständige Lösung eingetreten war, und dass sich keine Gasblasen angesetzt hatten; da aber die Farbe der Lösungen eine sehr dunkle ist, so könnten diese Versuche doch mit kleinen Fehlern behaftet sein.

Auch in Bezug auf die folgenden, bei $v = 50$ Liter durchgeführten Versuche, ist dasselbe zu bemerken:

	v = Liter	Temperatur = 0°		Wert
Zeit	μ	Zeit	μ	von *Petersen*
(40 Sek.)	88·38	(30 Sek.)	81·56	140·2 !

	Zeit	μ	Zeit	μ
Nach	30 Sek.	106·68	nach 30 Sek.	96·54
	1 Min.	113·34	„ 1 Min.	105·85
	2 Min. 10 Sek.	122·89	„ 2 „	116·10
	4 „	131·14	„ 4 „	126·58

Die folgenden Bestimmungen bei 100 und 200 Litern Verdünnung können wir als vollständig einwurfsfrei bezeichnen; die Lösungen haben eine viel hellere Farbe und erlauben deshalb genaue Beobachtungen.

v = 100 Liter. Temperatur 0°.

Zeit	μ		μ		μ	Wert von *Petersen*
35 Sek.	112·68	(30 Sek.)	95·88	(30 Sek.)	93·94	156·9!
Nach 1 Min.	143·34	nach 30 Sek.	114·95	nach 30 Sek.	115·53	
3 „	161·88	„ 62 „	126·04	„ 1 Min.	126·04	
		„ 2 Min.	136·59	„ 8 „	144·47	
		4 „	148·01			

v = 200 Liter. Temperatur 0°.

Zeit	μ		μ	Wert von *Petersen*
(25 Sek.)	99·68	(25 Sek.)	98·88	180·8!
Nach 35 Sek.	124·39		124·39	
1 Min. 5 Sek.	135·87		135·34	
2 „ 5 „	149·08		149·08	
4 „ 5 „	159·76		159·76	

Bei der obigen Bestimmung in 100 Litern löste sich das Salz bei heftigem Schütteln vollständig in 10 Sek. auf. Dennoch verlangte die Bestimmung bis zum Ablesen 30 Sek. 20 Sek. waren notwendig zum Einsetzen der Elektroden, Bewegen derselben, damit keine Gasblasen an denselben haften bleiben, und Einschalten der Verbindungsdrähte für den Strom.

Es wurde deshalb versucht, dieses Zeitintervall durch zweckentsprechende Disposition der Apparate noch abzukürzen, was beim Arbeiten zu zweien glückte. Es konnten zum Schluss Ablesungen nach 20 und 15 Sek. gemacht werden, worüber folgende Tabellen Aufschluss geben.

Verdünnung v = 100. Temperatur 0°

	Zeit	μ
	(20 Sek.)	81·32
Nach	10 Sek.	99·44
	40 „	114·71
	1 Min. 10 „	124·67
	2 „ 10 „	136·84
	4 „ 10 „	148·51

Verdünnung v = 100. Temperatur 0°.

Zeit	μ	Zeit	μ	Zeit	μ	Wert von *Petersen*
(15 Sek.)	76·57	(15 Sek.)	75·06	(15 Sek.)	75·06	156·9!

Zeit	μ	Zeit	μ	Zeit	μ
Nach 15 Sek.	93·96	nach 15 Sek.	96·26	nach 15 Sek.	93·60
„ 45 „	110·58	„ 45 „	111·47	„ 45 „	109·17
„		1 Min. 15 „	122·07	1 Min. 15 „	119·55
„		2 „ 20 „	129·44	2 „ 15 „	131·12
„		4 „ 25 „	132·84	4 „ 15 „	142·24

Es ist sicher, dass auch der beste unserer Anfangswerte der Leitfähigkeit schon höher ist, als der, dem nicht durch Hydratation veränderten Salze zukommende. Aber die erhaltenen Resultate lassen auch keinen Zweifel mehr bestehen, dass das Dichloroaquotriamminkobaltchlorid, $\left(Co \begin{matrix}Cl_2\\ OH_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$, ein zweiioniges Salz ist. Dies ergiebt sich deutlich aus dem Vergleich mit den Leitfähigkeiten von Chlorkalium und Baryumchlorid.

	v	μ
KCl	125	77·6
$BaCl_2$	125	131·8
$\left(CoO\begin{matrix}Cl_2\\ H_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$	100	75·5

C. Über nichtleitende Metallsalze.

Auch die folgenden Bestimmungen bedeuten eine weitgehende Ergänzung der früher, von Miolati und Werner, an den gleichen Verbindungen durchgeführten Untersuchung. Die den von Miolati und Werner gewonnenen Resultaten entgegengestellten Messungen von Petersen konnten nicht bestätigt werden. Es kam auch hier darauf an, den Lösungsprozess möglichst rasch durchzuführen, was jedoch trotz stetigem Umrühren und Zerquetschen, der Substanzen wegen der Schwerlöslichkeit nicht in dem Masse möglich war, wie bei den leichtlöslichen Kobaltverbindungen. Die für die Auflösung erforderliche Zeitdauer wurde immer bestimmt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass die zur Untersuchung verwendeten Substanzen alle frisch bereitet waren. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde jedesmal an der zur Lösung dienenden, in der Zelle befindlichen Probe bestimmt.

Cisdichlorodiamminplatin $\begin{matrix}H_3N\\ H_3N\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}$. (Platosemidiamminchlorid)

$v = 1142 - 24$		$v = 1000$	
Zeit	μ	Zeit	μ
(10 Min.)	2·91	(10 Min.)	2·93
nach 2 Min.	3·70	nach 1 Min.	2·93
4 „	4·45	3 „	4·03

Zeit	μ	Zeit	μ
nach 6 Min.	5·47	5 Min.	4·82
8 „	6·44	7 „	5·73
12 „	8·11	11 „	6·86
20 „	10·63	19 „	9·03
1 Stunde 16 „	23·43		
3 Stunden 1 „	41·04		
16 „ 31 „	97·48		

Gefunden von *Werner* und *Miolati*	Gefunden von *Petersen*
$v = 1000$	$v = 1000$
μ	μ
1·17	5·4

Der kaum nennenswerte Unterschied in diesen Resultaten beweist, dass eine undissociierte Verbindung vorliegt, entsprechend der Bindung der Chloratome an Platin.

Transdichlorodiamminplatin $\frac{NH_3}{Cl}>Pt<\frac{Cl}{NH_3}$ (Platosamminochlorid).

Ein Versuch, bei $v = 1000$ Litern zu arbeiten, misslang, weil es nicht möglich war, die Substanz in dieser Wassermenge bei 25° aufzulösen. Selbst bei 2000 Litern blieb ein Teil ungelöst, trotzdem das Salz während einer Stunde mit dem Lösungsmittel verrieben wurde. Die früher (von Werner und Miolati) durchgeführten Messungen waren nur so möglich gewesen, dass die Substanz durch Erwärmen gelöst und durch Abkühlen auf 25°, wohl infolge von Übersättigung, in Lösung gehalten wurde. Wir haben unsere Lösungen in folgender Weise bereitet: 200 ccm Wasser wurden in der Zelle auf dem Wasserbad auf 50° erhitzt und die abgewogene Menge Substanz zugegeben. Sofort nach vollständiger Lösung wurde durch Eis auf 25° abgekühlt und μ bestimmt. Derselbe Versuch wurde mit der Cisverbindung (Platosemidiamminchlorid) angestellt, um vergleichbare Werte zu erhalten. Da sich letzteres Salz viel rascher auflöst, wurde es während derselben Zeitdauer, die das Platosamminchlorid zur Auflösung gebraucht hatte, bei 50° gehalten.

Im folgenden finden sich die hierbei gemachten Beobachtungen zusammengestellt:

$$\frac{NH_3}{Cl}>Pt<\frac{Cl}{NH_3}$$

$v = 1000.$		μ
Für die Auflösung 11 Min. / „ „ Abkühlung 11 „	22 Min.	43·23
	nach 5 „	42·84
	„ 10 „	42·63

$$\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

$v = 1000$.

			μ
Für die Auflösung bei 50°	3 Min.	11 Min.	37·82
bei 50° gehalten	8 „		
	nach 5 „		38·30
	„ 10 „		38·30

Die beiden Verbindungen zeigen somit ein vollständig übereinstimmendes Verhalten. Es sind noch substituierte Cisdichlorodiamminverbindungen bekannt, nämlich Dichloropropylendiaminplatin $Pt^{pn}_{Cl_2}$ und Dichloroäthylendiaminplatin $Pt^{en}_{Cl_2}$. Da die Untersuchung derselben möglicherweise zur Vervollständigung unserer Resultate dienen konnte, so wurden sie in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Bei der ersten Verbindung konnte kein günstiges Resultat erzielt werden, dagegen war dies möglich beim Äthylendiaminkörper.

Cisdichloropropylendiaminplatin, $Pt^{Cl_2}_{pn}$.

Diese Substanz löst sich bei 25° in molekularer Menge weder in 1000 noch 2000 Litern auf. Es wurde deshalb in derselben Weise gearbeitet wie beim Transdichlorodiamminplatin.

$v = 1037·67$.

Zeit			μ
Zeitdauer für Auflösung bei 50°	11 Min.	22 Min.	38·37
„ „ Abkühlung auf 25°	11 „		
	nach 5 „		39·38
	„ 2 Stdn.		60·04
	„ 4 „	40 Min.	73·26

Cisdichloroäthylendiaminplatin, $Pt^{Cl_2}_{en}$.

Diese Verbindung ist viel leichter löslich, als der entsprechende Propylenkörper, aber doch nicht so löslich, wie die entsprechende Ammoniakverbindung; man brauchte 50 Minuten, um bei $v = 1002$, vollständige Lösung zu erzielen. Hierbei löste sich der grösste Teil in den ersten 10 und der kleine Rest in weiteren 40 Minuten.

Temperatur 25°.

$v = 1002·65$.

Zeit	μ
(50 Min.)	15·20
nach 8 Min.	18·29
18 „	21·00
33 „	26·10
1 Std. 25 Min.	54·42
16 „ 25 „	98·75

$v = 1008·85$.

Zeit	μ	Wert von *Petersen*
(52 Min.)	15·12	44·0
nach 5 Min.	17·29	
48 „	26·30	

Es war zu erwarten, dass man bei 2000 Litern Verdünnung eine kürzere Auflösungszeit würde erzielen können. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Temperatur 25°.

$v = 1957{\cdot}27$. Zeit	μ	$v = 2000$. Zeit	μ
(17 Min.)	5·29	(17 Min.)	4·92
nach 5 Min.	7·14	nach 5 Min.	6·75
15 „	9·26	20 „	11·21
2 Stdn. 5 Min.	38·02		
20 „ 20 „	106·85		

Die gewonnenen Resultate zeigen deutlich, dass wir es mit einem primär undissociierten Salz zu thun haben.

Im folgenden sind noch die mit den isomeren Tetrachlorodiammin-platinverbindungen gewonnenen Resultate niedergelegt.

1. Tetrachlorocisdiaminplatin, $Pt{Cl_4 \atop (NH_3)_2}$. Platinisemidiaminchlorid.

Temperatur 25°. $v = 1000$ Liter.

Zeit	μ	*Werner* und *Miolati*		*Petersen*	
(11 Min.)	21·00		6·99		25·6
nach 10 Min.	100·22	10 Min.	16·63	5 Min.	32·00
„ 20 „	131·77	15 „	20·52	15 „	39·6

Das in diesen Versuchen bestimmte, gegenüber den früheren Resultaten viel höhere Leitungsvermögen der Lösung, im besonderen das rasche Steigen der Leitfähigkeit brachte uns auf die Vermutung, dass der Platinmohr wieder eine Störung verursacht habe. Diese Ansicht wurde dadurch unterstützt, dass die den Wert 131·77 zeigende Lösung beim Durchschütteln nur noch μ 113·72 zeigte, aber nach 5 Minuten schon 158·54 und nach 2 Stunden 10 Minuten 416·77.

Ganz ähnlichen Verhältnissen begegneten wir bei der Untersuchung in 500 Litern Verdünnung.

$v = 500{\cdot}33$.

Zeit		μ
(17 Minuten)		20·28
nach 2 Minuten		29·97
4 „		46·87
6 „		59·31
8 „		69·58
10 „		77·13
15 „		92·03
16 „	umgeschüttelt	55·62 !
40 Stunden		323·35

Trotzdem Petersen Messungen mit Lösungen von 125 Litern und 250 Litern angiebt, war es uns nicht möglich, ohne Erhitzen, selbst bei fast zweistündigem Verreiben der Substanz mit dem Wasser, solche Lösungen darzustellen.

Um über den Einfluss des Platinmohrs orientiert zu werden, wurden Versuche mit unplatinierten Elektroden durchgeführt; dieselben ergaben:

Temperatur 25°. $v = 991{\cdot}25$.

Zeit	μ
(10 Minuten)	4·96
nach 10 Minuten	7·23
19 „	11·20
50 „	25·65

Der Durchgang des Stromes durch die Lösung scheint die Zersetzung der Verbindung abzuschwächen, denn eine nicht der Wirkung des Stromes unterworfene Probe der Lösung zeigte nach einiger Zeit eine stärkere Leitfähigkeit als die Lösung in der Zelle.

Um den soeben mitgeteilten niedrigen Anfangswert zu bestätigen, wurde noch eine zweite Lösung frisch bereitet: sie zeigte bei $v = 1007$ mit nicht platinierter Elektrode $\mu = 2{\cdot}98$, d. h. wir haben es in der That mit einem Nichtleiter zu thun.

Tetrachlorotransdiamminplatin, $Pt^{Cl_4}_{(NH_2)_2}$ · Platinamminchlorid.

Experimente mit unplatinierten Elektroden.

Temperatur 25°. Verdünnung 100 Liter.

Zeit	μ	Zeit	μ
(10 Min.)	0·62	(9 Min.)	0·08
nach 10 Min.	0·95	nach 10 Min.	0·38
15 „	1·13	15 „	0·62
16 „ umgerührt	1·89	16 „ umgerührt	1·50
25 „	2·99		

Experimente mit platinierten Elektroden.

$v = 1005{\cdot}4$		$v = 1000$	
Zeit	μ	Zeit	μ
(8 Min.)	0·31	(8 Min.)	0·24
nach 2 Min.	19·07	nach 30 Sek.	2·54
5 „	38·97	60 „	3·50
6 „	44·59	90 „	4·46
		120 „	7·43

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Wirkung der platinierten Elektroden, bei verschiedenen Versuchen verschieden stark zur Geltung kommen kann.

Für unseren Zweck ist der niedere Anfangswert, bei platinierten und unplatinierten Elektroden stets unter 1, von Wichtigkeit, da derselbe Auffassung des Salzes als Nichtelektrolyt vollständig bestätigt.

D. Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Hexamminkobaltchlorid, $(Co(NH_3)_6)Cl_3$.

Gelöste Substanz	Lösungsmitttel (H_2O)	Erniedrigung	i
0·0215	18·798	0·03	3·91
0·0232	20·92	0·0295	3·94
0·0166	20·45	0·0156	4·06
0·0112	21·136	0·015	4·19

2. Nitritopentamminkobaltchlorid, $\left(Co{NO_2 \atop (NH_3)_5}\right)Cl_2$.

Gelöste Substanz	Lösungsmitttel (H_2O)	Erniedrigung	i
0·0219	20·55	0·0225	2·91
0·0219	23·05	0·012	3·08
0·0112	20·28	0·011	2·89

3. Nitritoaquotetramminkobaltchlorid, $\left(\begin{matrix} NO_2 \\ CoOH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl_2$.

Gelöste Substanz	Lösungsmitttel (H_2O)	Erniedrigung	i
0·0554	21·84	0·0575	3·08
0·0208	20·64	0·0225	3·02
0·0206	21·41	0·0215	3·04

4. Dinitritotetramminkobaltchlorid, $\left(Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right)Cl$.

Gelöste Substanz	Lösungsmitttel (H_2O)	Erniedrigung	i
0·0226	20·39	0·015	1·9
0·0263	21·897	0·017	2·05

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

Über polymolekulare chemische Umwandlungen.

Von

A. Schükarew.

Es ist bekannt, dass die allgemeine chemisch-kinetische Differenzialgleichung:

$$\frac{dC}{dt} = kCC_1, \qquad (1)$$

wo C und C_1 die Konzentrationen zweier reagierender Stoffe sind, im Falle, wenn diese Stoffe mit mehreren Molekülen an der Reaktion Anteil nehmen, allgemein in der Form:

$$\frac{dC}{dt} = kC^n C_1^{n_1} \qquad (2)$$

geschrieben wird. Hier sind n und n_1 die Zahlen der reagierenden Moleküle. Solche Reaktionen nennt man polymolekulare im engeren Sinne.

Man darf sie nicht mit dem Falle verwechseln, wenn dieser polymolekulare Typus der Reaktion als Resultat von Vereinfachungen in den Rechnungen oder Experimenten hervorgegangen ist. Nimmt man z. B. an, dass zwei Stoffe, die nur Molekül auf Molekül reagieren, in Konzentrationen reagieren, die proportional ihren Molekulargewichten sind, so vereinfacht sich die Gleichung (1) zu:

$$\frac{dC}{dt} = kC^2 \qquad (3)$$

und allgemein im Falle mehrerer Stoffe in:

$$\frac{dC}{dt} = kC^n. \qquad (4)$$

Hier stellt n die Zahl der reagierenden Stoffe, aber nicht die der Moleküle dar.

Es wäre wünschenswert, und in der vorliegenden Arbeit wird daran festgehalten, mit dem Namen polymolekulare Reaktion ausschliesslich den ersten Fall zu bezeichnen, d. h. den, wo die Exponenten die Zahl der reagierenden Moleküle jedes einzelnen Stoffes, aber nicht die Zahl der Stoffe selbst darstellen.

Das grosse theoretische Interesse solcher Reaktionen ist schon längst von vielen betont worden und hat zu entsprechenden Untersuchungen Anlass gegeben. Auffallenderweise laufen mehrere chemische Umwandlungen, die man theoretisch polymolekular erwarten

sollte, monomolekular ab, nämlich nach der ersten der früher erwähnten Gleichungen. So fand van't Hoff, dass die Umsetzungen:

$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$$ [1]

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$$

nicht quadrimolekular, sondern einfach monomolekular gehen. Die Reaktion von Hood:

$$KClO_3 + 6\,FeO = KCl + 3\,Fe_2O_3$$

geht nicht hexamolekular für FeO, sondern meistens einfach monomolekular. Dieselbe Vereinfachung des Typus erleidet auch die Verseifung der Ester der mehrbasigen Säuren[2]) und einige andere Reaktionen. Unzweideutig polymolekular in dem früher erwähnten Sinne fand man bis jetzt die nachfolgenden Reaktionen:

1. Die Polymerisation der Cyansäure in Cyamelid (van't Hoff und Urech)[3]); trimolekular bezüglich Cyansäure.

2. Die Einwirkung des $FeCl_3$ auf $SnCl_2$ (Noyes)[4]); bimolekular bezüglich $FeCl_3$.

3. Die Umwandlung $3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ$ (Schwicker)[5]); trimolekular bezüglich KJO.

Die vorliegende Arbeit stellt einen neuen Versuch dar, in dieses nicht reiche Gebiet näher einzudringen. Zunächst sollen einige Worte über die Versuchsmethode gesagt werden.

Die erste Reaktion, welche ich schon längst als polymolekular erwartete, war der Umtausch zwischen $FeCl_3$ und KJ in Lösungen. Da Eisen mit Jod keine Oxydverbindung giebt, so ist dieser Umtausch von Jodabscheidung begleitet; letzteres giebt bekanntlich ein gutes Mittel, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Nur geht dieser so rasch, dass man auch die schnellste Titrierung nicht als guten Abschluss der Reaktion gelten lassen kann. Ebenso konnte ich keinen guten Hemmungsstoff für diese Reaktion finden. Da wurde meine Aufmerksamkeit glücklicherweise auf die ziemlich alten Untersuchungen von Landolt: „Über die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure“[6]), gelenkt. Eine kleine Veränderung des Landoltschen Verfahrens ergab nachfolgende Methode.

Man nimmt ein bestimmtes (20 ccm) Volum der KJ-Lösung, versetzt sie mit einem bestimmten Volum (10 ccm) Stärkelösung von

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Energetik 1896, S. 104.
[2]) Knoblauch, Diese Zeitschr. **26**, 96 (1898).
[3]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Energetik 1896, S. 111.
[4]) Diese Zeitschr. **16**, 546 (1895). [5]) Diese Zeitschr. **16**, 303 (1895).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1317 (1886).

zufälliger Konzentration, fügt einige ccm (10 ccm) sehr verdünnter Thiosulfatlösung hinzu und giesst hierzu aus einem paraffinierten Glase die abgemessene Menge (20 ccm) der $FeCl_3$-Lösung. In dem Moment des Eingiessens löst man ein Chronometer aus.

Die Reaktion geht vor sich, aber man bemerkt keine Änderung in der reagierenden Flüssigkeit, da alles gebildete Jod sich sofort mit Thiosulfat umsetzt. Ist aber alles Thiosulfat verbraucht, so färbt sich die Flüssigkeit plötzlich blau. Im Augenblicke der Färbung stellt man das Chronometer still und liest die Zeit ab.

Der Unterschied dieser Methode gegen die Landoltsche besteht darin, dass hier das Thiosulfat keine notwendige Bedingung der Reaktion ist, entgegen der schwefligen Säure in den Versuchen von Landolt. Das Thiosulfat ist hier nur ein Kompensator, und man misst mit ihm nicht wie bei Landolt eine Vollendung der Reaktion, sondern nur den Durchgang durch einen gewissen Punkt, den man durch Änderung des Thiosulfatquantums beliebig einstellen kann. Nimmt man dieses relativ klein im Vergleich zu den Mengen des KJ und $FeCl_3$, so kann man auf solche Weise die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit messen. Man kann daran denken, dass Thiosulfat selbst mit dem Eisenchlorid reagiere. Das ist möglich; noch wahrscheinlicher ist es, dass Thiosulfat bloss beschleunigend wirkt. Es ist aber für den Zweck dieser Untersuchung, die nur den Typus der Reaktion, nicht die Geschwindigkeitskonstante derselben im Auge hat, nicht wesentlich. Für den ersten Fall hat man, wie man weiter sehen wird, eine einfache rechnerische Methode, die diese seitliche Reaktion ausschliesst. Im letzten Falle geht diese Beschleunigung in die Rechnungen nicht ein.

Nach der beschriebenen Methode wurden von mir die folgenden Reaktionen untersucht:

$FeCl_3 + KJ$; $FeCl_3 + NaJ$; $FeCl_3 + CaJ_2$; $FeCl_3 + SrJ_2$; $Fe_2(SO_4)_3 + NaJ$; $Fe_2(SO_4)_3 + CaJ_2$; $Fe_2(SO_4)_3 + ZnJ_2$; $CrO_3 + NaJ$ in Gegenwart von H_2SO_4; $CrO_3 + NaJ$ in Gegenwart von HNO_3; $CrO_3 + SrJ_2$ in Gegenwart von HNO_3; $HNO_2(NaNO_2 + C_2H_4O_2) + NaJ$; $HNO_2 + CaJ_2$.

Da bei der Einwirkung des Thiosulfats auf Jod das Jodid des Metalls sich bildet, welches mit dem Thiosulfat verbunden war, und dieses selbst mit dem Eisensalz reagieren kann, so nahm ich als Kompensator möglichst die Thiosulfate der Metalle, die als Jodide selbst in die Reaktion eingetreten waren; so z. B. bei der Reaktion $FeCl_3 + CaJ_2 — CaS_2O_3$ u. s. w.

Nur bei den Reaktionen mit KJ und SrJ_3 nahm ich statt $K_2S_2O_3$

und SrS_2O_3, das nicht leicht darstellbar ist, $Na_2S_2O_3$. Das kann ich damit rechtfertigen, dass ich in den weiter nicht beigeführten Messungen der Reaktion: $FeCl_3 + CaJ_2$ mit $Na_2S_2O_3$ als Kompensator dieselben Resultate wie bei Messungen mit CaS_2O_3 fand.

Was die Berechnungen der Versuchsangaben anbetrifft, so sind diese ausschliesslich im Sinne der Bestimmung des molekularen Typus der Reaktion durchgeführt worden. Dazu können bekanntlich drei verschiedene Methoden dienen.

1. Man bestimmt die Änderung der Konzentrationen der reagierenden Stoffe in ziemlich langer Zeit und prüft diese Angaben auf die Konstanten nach verschiedenen Gleichungen:

$$\frac{\log C_0 - \log C}{t - t_0} = k,$$

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) : (t - t_0) = k,$$

$$\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}\right) : (t - t_0) = k,$$

welche man durch Integration der Gleichungen (1) (3) und (4) bekommt.

Man kann leicht sehen, dass im Falle, wenn die Reaktion zwischen zwei oder mehreren Stoffen vor sich geht, diese Integralgleichungen einige Unbequemlichkeiten haben. Die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sollen in molekularen Verhältnissen genommen oder gezählt werden, folglich müssen Voraussetzungen über die Molekulargrösse dieser Stoffe gemacht werden. Dann soll man den ganzen Prozess bei gleichzeitiger Veränderung der Konzentration beider reagierender Stoffe studieren und die Zahl der Moleküle dieser Stoffe gemeinsam und nicht getrennt bestimmen.

2. Die zweite Methode besteht in der Bestimmung der ziemlich kleinen Konzentrationsänderung, welche man als mittlere Reaktionsgeschwindigkeit gelten lassen kann. Dann können die Berechnungen nach folgendem Schema durchgeführt werden. Sei w diese Geschwindigkeit, so ist:

$$w = kC^n C_1^{n_1}.$$

Bestimmt man w bei zwei verschiedenen Werten von C_1, z. B. C_1 und C_{10}, und hält in diesen Versuchen C unverändert, so bekommt man leicht:

$$\log w_0 - \log w = n_1 (\log C_{10} - \log C_1),$$

woraus:

$$n_1 = \frac{\log w_0 - \log w}{\log C_{10} - \log C_1}. \tag{5}$$

Macht man nun C_1 konstant und ändert C, so kann man leicht den Wert von n nach demselben Schema bestimmen.

Diese Methode habe ich fast ausschliesslich benutzt. Besonders ist sie geeignet, um die erwähnte mögliche Nebenreaktion des Kompen-

sators auszuschliessen. Denn es sei v die wahre Geschwindigkeit der Hauptreaktion, bezogen auf Thiosulfat, v_1 die Geschwindigkeit der Nebenreaktion, dann ist die scheinbare Geschwindigkeit beider Prozesse:

$$w = v + v_1.$$

Nimmt man in jedem einzelnen Versuche eine konstante Menge des Thiosulfats (oder bezogen auf diese, nachdem man sich überzeugt hat, dass die beobachtete Zeit des Überganges sich der Menge des Kompensators proportional ändert) und variiert bei w-Bestimmungen nur die Konzentration des Jodids, nicht die des Eisensalzes, so bleibt v unverändert, und es ist:

$$w_0 - w = v_0 - v.$$

Da:

$$v = k C^n C_1^{n_1},$$

wo C die Konzentration der Eisenlösung und C_1 die des Metalljodids ist, so ist:

$$w_0 - w = k C^n (C_{10}^{n_1} - C_1^{n_1}).$$

Oder wenn man C_{10} als Einheit nimmt und darin die Werte von C_1 ausgedrückt, so bekommt man:

$$w_0 - w = K(1 - C_1^{n_1}),$$

oder:

$$\frac{w_0 - w}{1 - C_1^{n_1}} = K, \tag{6}$$

wo K eine neue Konstante ist.

Bei der Prüfung verschiedener Werte von n_1 bekommt man verschiedene Konstanz von K, woraus man auf die wahre Bedeutung der Grösse n_1 schliessen kann.

3. Die dritte Berechnungsmethode[1]) besteht in folgendem. Nimmt man die allgemeine Integralgleichung:

$$\frac{1}{C_1^{n-1}} - \frac{1}{C_{10}^{n-1}} = kt_1,$$

wo t_1 die Zeit der Umwandlung von C_{10} bis C_1 ist, und bestimmt diese letzte bei zwei neuen Werten der Konzentrationen: C_{20} und C_2, so bekommt man:

$$\frac{1}{C_2^{n-1}} - \frac{1}{C_{20}^{n-1}} = kt_2,$$

woraus folgt:

$$\frac{(C_{10}^{n-1} - C_1^{n-1})\, C_2^{n-1} C_{20}^{n-1}}{(C_{20}^{n-1} - C_2^{n-1})\, C_1^{n-1} C_{10}^{n-1}} = \frac{t_1}{t_2}. \tag{7}$$

Ist:

$$\frac{C_{10} - C_1}{C_{10}} = \frac{C_{20} - C_2}{C_{20}}, \tag{8}$$

d. h. bestimmt man immer die Zeit solcher Konzentrationsänderungen, welche gleiche Bruchteile der anfänglichen Konzentrationen sind, so ist:

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 106.

$$\frac{C_1}{C_{20}} = \frac{C_2}{C_{20}} \text{ und } \left(\frac{C_{20}}{C_{10}}\right)^{n-1} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^{n-1},$$

und die Gleichung (7) vereinfacht sich zu der folgenden:

$$(n-1)\log\frac{C_{20}}{C_{10}} = \log\frac{t_1}{t_2},$$

woraus:

$$n = 1 + \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log C_{20} - \log C_1}. \tag{9}$$

Diese Rechenmethode ist besonders leicht mit der oben beschriebenen Kompensationsmethode vereinbar, indem man die Bedingung (8) absolut streng erfüllen kann durch parallele Änderung der Menge des Kompensators. Die Einwendungen, welche man gegen diese Methode machen kann, sind dieselben, welche oben gegen die erste Methode angeführt waren. Man muss zwei unabhängige Grössen, die Konzentrationen beider reagierender Stoffe gleichzeitig ändern und folglich den Wert n gemeinsam für beide Stoffe, aber nicht getrennt für jeden, bestimmen.

Mit kleinen Veränderungen kann man auch folgende Methode benutzen. Nimmt man für die Bestimmungen ziemlich kleine absolute Mengen Thiosulfat, so kann man in der Versuchszeit die Konzentration eines der reagierenden Stoffe, nämlich dessen, der sich weniger ändert, als konstant betrachten und die Geschwindigkeit des Prozesses einfach proportional der n^{ten} Potenz des zweiten Körpers setzen. Dann findet man nach derselben Gleichung (9) die Zahl der Moleküle dieses zweiten Körpers, welche an der Reaktion Anteil nehmen.

In einigen Fällen habe ich diese Rechnungsweise geprüft; doch finde ich, dass diese letzte Rechenmethode keinen Vorteil gegenüber der Geschwindigkeitsmethode darbietet.

Die nachfolgenden Tabellen fassen alle meine Untersuchungen zusammen. Die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind bei jeder Tabelle oben angeführt; diese wurden in jeder Reihe gleich eins gesetzt. Die Menge des Kompensators, welche als Einheit in allen Versuchen diente, war gleich $^1/_{20000}$ Mol Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$, CaS_2O_3 u. s. w.). In jeder Reihe überzeugte ich mich, dass diese Menge des Kompensators genügend klein ist, um als Mass der Geschwindigkeit zu dienen, d. h. dass die Zeit des Reaktionsverlaufes bei derartigen Mengen sich der Menge proportional ändert. Das gemeinsame Volum der Reaktion war überall 60 ccm, die Temperatur immer 20°; die Zeit wurde bis 0·1 Sekunde genau direkt an dem Chronometer abgelesen. Das Vermischen der Flüssigkeiten wurde immer so ausgeführt, dass zum

Gemisch des Metalljodids mit dem Thiosulfat und der Stärke das zweite Reagens gefügt wurde. Das Reaktionsgefäss war mit einem kleinen Glasrührer versehen, der durch einen Motor in Bewegung gehalten wurde. In jeder Reihe wechselte ich die Konzentration nur eines der reagierenden Stoffe, nämlich desjenigen, welcher in der Kolumne mit C bezeichnet ist; die Konzentration des zweiten und dritten Körpers war in der ganzen Reihe ungeändert und gleich der, die am Kopfe jeder Tabelle notiert ist. Daher giebt jede Tabelle die Zahl der reagierenden Moleküle nur für diesen Stoff.

Die Tabellen enthalten:

in der ersten Kolumne die Menge des zum Messen genommenen Kompensators, gezählt in den früher erwähnten Einheiten;
in der zweiten die beobachtete Zeit, meistens nach zwei Versuchen;
in der dritten die Zeit berechnet für die Einheit des Thiosulfats;
in der vierten die Konzentration des veränderlichen Stoffes;
in der fünften die Werte von n nach der Formel (5);
in der sechsten die Werte von $w = 1:t$.

Die Bedeutung der anderen Kolumnen ist selbstverständlich.

Tabelle 1.

$^2/_{300}$ Mol $FeCl_3$ + $^6/_{300}$ Mol KJ pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$; 1 = $^1/_{20000}$ Mole.

Komp.	t in Sek.	t auf 1 des Komp.	C_{KJ}	n	$w = 1:t$	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^{1.78}}$
1	15·4	15·3	1		0·0654			
	15·3							
1	22·8	22·6	0·8	1·75	0·0442	0·105	0·0587	0·0639
	22·4							
1	30·8	31·2	0·666	1·75	0·0321	0·100	0·0596	0·0631
	31·6							
1	41·8	41·7	0·57	1·79	0·0240	0·096	0·0614	0·0655
	41·6							
$^1/_2$	26·0	52·0	0·5	1·77	0·0192	0·092	0·0616	0·0638
$^1/_2$	37·5	75·0	0·417	1·81	0·0134	0·089	0·0633	0·0659
	37·6							
$^1/_2$	55·3	110·3	0·333	1·80	0·0091	0·084	0·0633	0·0655
	55·0							
$^1/_4$	47·6	190·2	0·250	1·81	0·0053	0·080	0·0641	0·0665
	47·5							
$^1/_4$	70·6	282·8	0·200	1·81	0·0035	0·077	0·0643	0·0655
	70·8							
				1·78				

Betrachtet man die Tabellen 1 — 8, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Die Reaktion zwischen Eisenoxydsalzen und Metalljodiden ist allgemein monomolekular für das Eisensalz und bimolekular für das Jodid.

Tabelle 2.

$^2/_{300}$ Mol $FeCl_3$ + $^6/_{300}$ Mol NaJ pro Liter.

$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t in Sek.	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	$w = 1:t$	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$
$^1/_2$	7·6 7·8	15·4	1		0·0639		
$^1/_2$	11·4	22·8	0·8	1·76	0·0439	0·105	0·0585
$^1/_2$	13·0 12·8	25·8	0·75	1·79	0·0388	0·100	0·0572
$^1/_2$	23·2 22·4	45·6	0·54	1·76	0·0219	0·091	0·0591
$^1/_2$	26·7 26·2	52·8	0·5	1·78	0·0189	0·090	0·0600
$^1/_2$	40·6 40·6	81·2	0·4	1·81	0·0123	0·086	0·0614
$^1/_4$	48·2 47·6	191·6	0·252	1·83	0·0052	0·078	0·0624
$^1/_8$	40·0 40·0	320	0·2	1·88	0·0031	0·076	0·0634
				1·80			

Tabelle 3.

$^2/_{300}$ Mol $FeCl_3$ + $^6/_{300}$ Mol KJ pro Liter.

$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t in Sek.	t auf 1 des Komp.	C_{FeCl_3}	n	$w = 1:t$	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{C}{w} = Ct$
1	16·2 16·0	16·1	1		0·0621		16·1
1	19·2 19·3	19·2	0·833	1·09	0·0519	0·061	16·0
1	23·3 23·0	23·1	0·715	1·07	0·0433	0·066	16·5
1	27·3 27·4	27·3	0·625	1·06	0·0366	0·068	17·0
$^1/_2$	16·7 16·7	33·4	0·5	1·05	0·0299	0·064	16·7
$^1/_2$	20·8 21·0	41·8	0·417	1·09	0·0239	0·065	17·4
$^1/_2$	29·4 29·6	59·0	0·333	1·18	0·0170	0·066	19·6
$^1/_4$	20·0 20·2	80·4	0·25	1·16	0·0125	0·066	20·1
$^1/_8$	13·4 13·4	107·2	0·2	1·17	0·0093	0·066	21·4
				1·11			

Die Reaktion zwischen Eisenoxydsalzen und Jodmetallen kann man allgemein nach drei verschiedenen Formeln darstellen. Ich nehme $FeCl_3$ und KJ als Beispiel.

$$\text{I.} \quad FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + 3KCl + J.$$

Tabelle 4.

$^2/_{300}$ Mol $FeCl_3$ + $^6/_{300}$ Mol CaJ_2 pro Liter.

v = 600 ccm. Komp. CaS_2O_3; 1 = $^1/_{20000}$ Mole.

Komp.	t in Sek.	t auf 1 des Komp.	C_{CaJ_2}	n	$w = 1:t$	$\frac{w_0 - w}{1 - c}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^{1.67}}$
1	7·3 7·2	7·25	1		0·1379			
1	10·4 10·4	10·4	0·8	1·61	0·0961	0·209	0·116	0·133
1	12·7 12·9	12·8	0·7	1·60	0·0781	0·199	0·117	0·133
1	17·0 16·8	16·9	0·6	1·66	0·0592	0·197	0·123	0·137
1	22·4 22·8	22·6	0·5	1·64	0·0442	0·187	0·125	0·136
1	34·2 34·2	34·2	0·4	1·69	0·0292	0·181	0·129	0·138
$^1/_4$	14·6 14·4	58	0·3	1·73	0·0172	0·172	0·133	0·139
$^1/_4$	32·0 32·0	128	0·2	1·78	0·0078	0·163	0·136	0·139
				1·67				

Tabelle 5.

$^2/_{300}$ Mol $FeCl_3$ + $^6/_{300}$ Mol SrJ_2 pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t in Sek.	t auf 1 des Komp.	C_{SrJ_2}	n	$w = 1:t$	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$
1	7·7 7·8	7·75	1		0·1290		
1	11·4 11·4	11·4	0·8	1·72	0·0877	0·206	0·115
1	14·3 14·2	14·25	0·7	1·75	0·0702	0·196	0·115
1	19·3 18·8	19·0	0·6	1·76	0·0526	0·191	0·119
1 $^1/_2$	25·2 12·8	25·4	0·5	1·71	0·0394	0·179	0·119
$^1/_2$	18·6 18·4	37·0	0·4	1·70	0·0270	0·170	0·121
$^1/_2$ $^1/_4$	31·0 15·8	62·6	0·3	1·73	0·0160	0·161	0·124
$^1/_4$	32·2 32·8	130·0	0·2	1·75	0·0077	0·151	0·126
				1·73			

II. $FeCl_3 + 2KJ = FeJ_2 + 2KCl + Cl;\ Cl + KJ = KJ + J.$

III. $FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J.$

Das oben angeführte Ergebnis meiner Untersuchungen zeigt, dass von den drei erwähnten Formeln II. die wahre Darstellung der Wirklichkeit ist, doch mit gewissen Einschränkungen.

Tabelle 6.

$^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^{12}/_{300}$ Mol NaJ pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	w
1	14·0	14·1	1		0·0709
	14·4				
$^1/_2$	7·0				
$^1/_2$	11·2	22·2	0·8	2·03	0·0450
	11·0				
$^1/_2$	14·2	28·5	0·7	1·97	0·0351
	14·3				
$^1/_2$	19·8	39·4	0·6	2·01	0·0254
	19·6				
$^1/_2$	28·2	56·4	0·5	2·00	0·0177
	28·2				
$^1/_4$	28·0	112·4	0·4	2·26	0·0089
	28·2				
$^1/_4$	42	170·4	0·3	2·07	0·0059
$^1/_8$	21·6				
$^1/_8$	49·2	392·8	0·2	2·07	0·0025
	49·0			2·06	

Tabelle 7.

$^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^{12}/_{300}$ Mol NaJ pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{Fe}	n	w
$^1/_2$	7·0	14·0	1		0·0714
$^1/_2$	8·2	16·4	0·8	0·67	0·0610
$^1/_2$	8·7	17·4	0·7	0·59	0·0575
$^1/_2$	9·4	18·8	0·6	0·56	0·0532
$^1/_2$	10·8	21·6	0·5	0·61	0·0463
$^1/_2$	12·6	25·2	0·4	0·63	0·0397
$^1/_2$	16·0	32·0	0·3	0·68	0·0312
$^1/_2$	24·2	48·4	0·2	0·76	0·0206
				0·64	

1. In der Reaktion $FeCl_3 + NaJ$, KJ und CaJ_2 (diese Tabelle ist nicht angeführt) reagiert $FeCl_3$ fast genau mit einem Molekül (1·11), aber die Zahl der reagierenden Moleküle der NaJ und KJ ist stets kleiner als zwei und fast konstant gleich 1·8. Das kann man nicht mit einer Nebenreaktion erklären. Gegen diese Annahme sprechen die Zahlen der Kolumnen 7, 8 und 9. Die beste Konstanz des Wertes:

$$\frac{w_0 - w}{1 - C^n}$$

bekommt man dann, wenn man in diese Formel denjenigen Wert für n einsetzt, welcher sich in Kolumne 5 befindet.

Tabelle 8.

$^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^8/_{300}$ Mol CuJ_3 pro Liter.

$v = 60$ ccm. Komp. CaS_2O_3.

Komp	t	t auf 1 des Komp.	C_{CaJ_2}	n	w
1	11·7	11·7	1		0·0855
$^1/_2$	5·9				
	5·7				
$^1/_2$	9·0	18·6	0·8	2·07	0·0537
	9·4				
$^1/_2$	12·3	24·5	0·7	2·08	0·0408
	12·2				
$^1/_2$	16·4	33·0	0·6	2·03	0·0303
	16·6				
$^1/_2$	24·2	48·6	0·5	2·05	0·0206
	24·4				
$^1/_2$	39·2	79·0	0·4	2·08	0·0126
	39·8				
$^1/_8$	20·0	160	0·3	2·17	0·0062
	20·0				
$^1/_8$	46·6	374·4	0·2	2·15	0·0027
	47·0			2·09	

Unter den ähnlichen Bedingungen der Reaktion mit $Fe_2(SO_4)_3$ reagiert Natriumjodid (siehe Tabelle 6) fast genau mit zwei Molekülen.

2. Auffallend ist auch die Zahl der reagierenden Moleküle bei $Fe_2(SO_4)_3$. Dieses reagiert mit geringerer Zahl, als jeder Molekularformel entspricht. Vielleicht kann man diese Erscheinung mit der progressiven Hydrolyse des Salzes erklären.

3. Ebenso unerwartet verhalten sich die Salze CaJ_2, SrJ_2 und ZnJ_2. Sie reagieren mit grösserer Zahl der Moleküle, als das nach unseren Molekularformeln gefordert wird; so ist in Wechselwirkung mit $FeCl_3$ diese Zahl 1·7 und mit dem $Fe_2(SO_4)_3$ — 2. Dieser Umstand fast ist unerklärbar ohne die Annahme, dass die Salze CaJ_2, SrJ_2, ZnJ_2, ja auch KJ und NaJ fast vollständig elektrolytisch dissociiert sind, und dass alle Reaktionen dieser Salze mit den Eisenoxydsalzen in einer einfachen Entionisierung des J-Ions, Ersatz dieses durch Cl-Ion mit gleichzeitiger Entionisierung des dritten Cl-Ions und Verdrängen des Jods besteht.

Die Tabellen 9 und 10 geben ein Beispiel der Rechnungen nach Formel (9), d. h. der dritten Methode. Tabelle 11 giebt nach dem gewöhnlichen Schema die Zahl der Moleküle des $Fe_2(SO_4)_3$ in der Reaktion mit ZnJ_2. Wie früher ist diese Zahl viel geringer als Eins.

Tabelle 9.

$^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^{12}/_{300}$ Mol NaJ pro Liter. $v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

NaJ + Komp.	t	$\frac{\log t_2 - \log t_1}{\log C_1 - \log C_2}$	n
1	18·5		
0·8	23·0	0·97	1·97
0·7	26·4	1·00	2·00
0·6	31·4	1·04	2·04
0·5	38·2	1·05	2·05
0·4	49·0	1·06	2·06
0·3	66·8	1·07	2·07
0·2	108	1·10	2·10
			2·04

Tabelle 10.

$^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^6/_{300}$ Mol ZnJ_2 pro Liter. $v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

ZnJ_2 + Komp.	t	$\frac{\log t_2 - \log t_1}{\log C_1 - \log C_2}$	n
1	13·5		
0·8	16·2	0·81	1·81
0·7	19·6	1·05	2·05
0·6	23·3	1·07	2·07
0·5	29·2 29·0	1·11	2·11
0·4	38	1·13	2·13
0·3	53·6	1·15	2·15
0·2	86·0	1·15	2·15
			2·07

Tabelle 11.

$v = 60$ ccm. $^2/_{300}$ Mol $Fe_2(SO_4)_3$ + $^6/_{300}$ Mol ZnJ_2 pro Liter. Komp. ZnS_2O_3.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{Fe}	n	w
1	14·5	14·4	1		0·0694
	14·3				
	14·5				
$^1/_2$	7·2				
1	17·3	17·3	0·8	0·82	0·0578
1	19·0	19·0	0·7	0·78	0·0526
1	22·0	21·0	0·6	0·74	0·0476
$^1/_2$	10·0				
$^1/_2$	11·8	23·6	0·5	0·71	0·0423
$^1/_2$	15·0	29·8	0·4	0·79	0·0335
$^1/_4$	7·4				
$^1/_2$	21·4	40·0	0·3	0·85	0·0250
$^1/_4$	9·6			0·78	

Tabelle 12.

$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^6/_{300}$ Mol NaJ + $^2/_{30}$ Mol H_2SO_4 pro Liter.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	w	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^{1\cdot 27}}$
1	13·4 13·6	13·5	1		0·0741			
1	18·0 18·3	18·1	0·8	1·34	0·0551	0·095	0·0528	0·0769
1	21·8 21·6	21·7	0·7	1·33	0·0461	0·093	0·0549	0·0773
1	26·6 26·0	26·3	0·6	1·31	0·0380	0·090	0·0564	0·0755
1	32·8 32·2	32·5	0·5	1·27	0·0308	0·086	0·0577	0·0740
1	55·0 55·0	55·0	0·3	1·17	0·0182	0·080	0·0614	0·0795
$^1/_2$	47·3 47·3	94·6	0·2	1·21	0·0106	0·079	0·0661	0·0731
				1·27				

Tabelle 13.

$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^6/_{300}$ Mol NaJ + $^5/_{60}$ Mol H_2SO_4 pro Liter.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	$C_{H_2SO_4}$	n	w	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$
1	6·8 7·0	6·9	1		0·1450		
1	11·3 11·4	11·35	0·8	2·23	0·0881	0·0284	0·0158
1	20·5 20·6	20·5	0·6	2·13	0·0487	0·0240	0·0150
1	30·0 30·2	30·1	0·5	. 2·12	0·0332	0·0224	0·0149
$^1/_2$	24·4 24·0	49·0	0·4	2·14	0·0204	0·0208	0·0150
$^1/_4$ $^1/_4$	12·4 21·8 21·6	86·8	0·3	2·11	0·0115	0·0190	0·0147
$^1/_4$	45·0 45·2	180·4	0·2	2·02	0·0055	0·0174	0·0145
				2·13			

Tabelle 14.

$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^6/_{300}$ Mol NaJ + $^5/_{60}$ Mol H_2SO_4 pro Liter.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{CrO_3}	n	w
1	6·9	6·9	1		0·1450
1	10·0 10·0	10·0	0·7	1·04	0·1000
1	11·8 11·8	11·8	0·6	1·05	0·0847
1	13·6 13·8	13·7	0·5	0·99	0·0730
1	16·2 16·0	16·1	0·4	0·92	0·0621
$^1/_2$	12·2 12·2	24·4	0·3	1·04	0·0416
				1·01	

Tabelle 15.

$v = 60$ ccm Komp. $Na_2S_2O_3$.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^6/_{300}$ Mol NaJ + $^4/_{30}$ Mol HNO_3 pro Liter.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{HNO_3}	n	w	$\frac{w_0 - w}{1 - C}$	$\frac{w_0 - w}{1 - C^2}$
1	7·2 7·2	7·2	1		0·1390		
1	16·4 16·6	16·5	0·7	2·32	0·0606	0·261	0·153
1	33·6 33·6	33·6	0·5	2·22	0·0297	0·219	0·146
$^1/_4$	25·0 25·2	100·4	0·3	2·19	0·0100	0·184	0·142
$^1/_8$	25·0 25·0	200	0·2	2·07	0·0050	0·167	0·139
				2·20			

Tabelle 16.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^6/_{300}$ Mol NaJ + $^4/_{30}$ Mol HNO_3 pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	w
1	7·2	7·2	1		0·1389
1	11·4	11·3	0·7	1·26	0·0885
	11·2				
1	16·4	16·4	0·5	1·19	0·0610
	16·4				
1	27·3	27·3	0·3	1·09	0·0366
	27·3				
$^1/_2$	27·2	54·2	0·2	1·26	0·0184
	27·0				
				1·20	

Tabelle 17.

$^2/_{300}$ Mol CrO_3 + $^3/_{300}$ Mol SrJ_2 + $^4/_{30}$ Mol HNO_3 pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{SrJ_2}	n	w
1	9·6	9·6	1		0·1042
1	12·2	12·1	0·8	1·00	0·0826
	12·0				
1	14·2	14·1	0·7	1·06	0·0709
	14·0				
1	16·2	16·3	0·6	1·00	0·0614
	16·4				
1	21·6	21·5	0·5	1·16	0·0485
	21·4				
1	24·3	24·0	0·4	1·00	0·0417
	23·8				
1	31·2	33·0	0·3	1·14	0·0303
$^1/_2$	17·4				
$^1/_2$	25·5	50·4	0·2	1·03	0·0198
	25·0				
				1·05	

Tabelle 18.

$^4/_{30}$ Mol NaJ + $^1/_{60}$ Mol $NaNO_2$ + $^1/_{60}$ Mol $C_2H_4O_2$ pro Liter.

v = 60 ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	w
1	8·4	8·35	1		0·1198
	8·3				
1	11·8	11·8	0·8	1·55	0·0847
	11·8				
1	15·0	15·1	0·7	1·67	0·0662
	15·2				

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{NaJ}	n	w
1	19·4 19·4	19·4	0·6	1·66	0·0515
1	28·2 28·4	28·3	0·5	1·76	0·0353
1	39·4 40·0	39·7	0·4	1·70	0·0252
$^1/_4$	16·6	66·4	0·3	1·72	0·0151
$^1/_4$	35·4 35·0	140·8	0·2	1·75	0·0071
				1·68	

Tabelle 19.

$^1/_{30}$ Mol NaJ + $^1/_{60}$ Mol $NaNO_2$ + $^1/_{30}$ Mol $C_2H_4O_2$ pro Liter.
$v = 60$ ccm. Komp. $Na_2S_2O_3$

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	$C_{C_2H_4O_2}$	n	w
1	8·4	8·4	1		0·1190
1	12·0	12·0	0·8	1·60	0·0833
1	15·4	15·4	0·7	1·71	0·0649
1	20·0 21·3	20·7	0·6	1·77	0·0483
1	29·7 30·2	30·0	0·5	1·83	0·0333
1	44·4	44·4	0·4	1·87	0·0225
$^1/_4$	17·6	70·4	0·3	1·77	0·0142
$^1/_4$	36·4	145·6	0·2	1·77	0·0069
				1·76	

Tabelle 20.

$^6/_{300}$ Mol CuJ_2 + $^1/_{60}$ Mol $NaNO_2$ + $^1/_{60}$ Mol $C_2H_4O_2$ pro Liter.
$v = 60$ ccm. Komp. $Ca_2S_2O_3$.

Komp.	t	t auf 1 des Komp.	C_{CuJ_2}	n	w
1	8·5 8·3	8·4	1		0·1190
1	12·0 12·2	12·1	0·8	1·68	0·0826
1	14·5	14·5	0·7	1·54	0·0689
1	18·8	18·8	0·6	1·58	0·0532
1	25·6	25·6	0·5	1·61	0·0391
1	37·0	37·0	0·4	1·62	0·0270
$^1/_4$	16·0	64·0	0·3	1·69	0·0156
$^1/_4$	32·7	130·8	0·2	1·70	0·0076
				1·63	

Die Tabellen 12, 13, 14, 15, 16 und 17 umfassen die Reaktion zwischen CrO_3 und Metalljodiden in Gegenwart der Säuren H_2SO_4 und

HNO_3. Erstens ist zu bemerken, dass die Reduktion des CrO_3 durch Metalljodide ohne jegliche Säure stattfindet; sie geht aber ziemlich langsam, was für die Untersuchungen nach der beschriebenen Methode ungünstig ist. Die Anwesenheit der Säure wirkt beschleunigend; sie spielt in gegebenen Fällen die Rolle des Katalysators. Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

1. CrO_3 nimmt an der Reaktion mit (genau) einem Molekül teil.

2. Die Anteile der Jodide sind sehr verschieden. SrJ_2 und wahrscheinlich CaJ_2 reagiert mit einem Molekül. NaJ reagiert mit der Molekülzahl 1·2—1·3.

3. Merkwürdig ist die Zahl der Säuremoleküle. Diese ist gleich 2—2·20 und ohne Verschiedenheit für zweibasische H_2SO_4 und einbasische HNO_3. Das spricht ebenfalls zu Gunsten der elektrolytischen Theorie, da nach dieser beide erwähnten Säuren gleicherweise in zwei Ionen gespalten sind und daraus gleicherweise wirken sollen. Doch bleiben mir die Einzelheiten des Mechanismus dieser Reaktion nach den angeführten Angaben ganz unverständlich.

Die Tabellen 18, 19 und 20 umfassen die Reaktion zwischen HNO_2 ($NaNO_2 + C_2H_4O_2$) und Metalljodiden. Die Reaktion ist polymolekular für jeden der reagierenden Stoffe. Die Menge des HNO_2 ist der der Essigsäure proportional, da, was direkte Messungen zeigen, die Konzentration des $NaNO_2$ auf die Geschwindigkeit ohne Einfluss bleibt.

Auch bei dieser Reaktion verhalten sich CaJ_2 und NaJ gleich bezüglich der Zahl der zur Reaktion notwendigen Moleküle; dies kann man ebenso nur mit der Annahme erklären, dass die Salze vollständig in Ionen dissociiert sind, und dass der ganze Reaktionsprozess hauptsächlich aus der Entionisierung der J-Ionen besteht. Diese Entionisierung ist der primäre Vorgang, alles andere sind nur begleitende Prozesse. Was giebt aber den Impuls für diese Entionisierung?

Moskau, Juni 1901.

Referate.

1. **Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure** von A. Bernthsen und M. Bazler (Ber. **33**, 126—132. 1900). Die Verff. beschreiben ein Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Natriumhydrosulfit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$. Saure Salze konnten nicht erhalten werden, da die Lösung beim Ansäuern Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfährt.

Es wäre von Interesse, zur Bestimmung der Basizität der Säure das von Ostwald (**2**, 901) gefundene Verfahren zu benutzen. *W. Böttger.*

---

2. **Hefepresssaft und Fällungsmittel** von R. Albert und Ed. Buchner (Ber. **33**, 266—271. 1900). Eine weitere Stütze für ihre Ansicht (**32**, 644) sehen die Verff. in der Beobachtung, dass die aus Presssaft durch verschiedene Stoffe wie Aceton, Alkohol, resp. Äther-Alkohol erhaltenen Fällungen wirksam bleiben. Allerdings ist die Beeinträchtigung der Wirksamkeit in den einzelnen Fällen verschieden. Der durch Aceton erzeugte Niederschlag giebt beim Behandeln mit Wasser eine weniger gärkräftige Lösung als der durch Alkohol, oder Äther-Alkohol erhaltene. Durch längeres Verweilen des Niederschlags unter der alkoholischen Phase nimmt die Gärfähigkeit ab. Der Gehalt des Niederschlags an Zymase nimmt mit der Vermehrung des zur Fällung eines bestimmten Volums Presssaft verwendeten Volums Alkohol zu. *W. Böttger.*

---

3. **Über die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine** von Eugen Bamberger und Friedr. Brady (Ber. **33**, 271—274. 1900). Von den Mitteilungen über das Verhalten von Phenylhydroxylamin gegen Alkalien ist besonders die Beobachtung von Interesse, dass luftfreie, wässerige Natronlauge damit in ziemlich quantitativer Ausbeute Azoxybenzol und Anilin giebt. Der Vorgang verläuft nach dem Schema:

$$3(C_6H_5.NH.OH) = C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Dieser Befund ist ein Beispiel zu den von Luther (**36**, 399) abgeleiteten Beziehungen zwischen verschiedenen Oxydationsstufen, dass die mittlere Oxydationsstufe eine grössere freie Energie hat als die höhere und niedrigere. Mit alkoholischem Kali findet bei Ausschluss von Luft dagegen nur Bildung von Azobenzol statt. *W. Böttger.*

---

4. **Über die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammoniumhydrate, -cyanide und -sulfonsäuren** von A. Hantzsch und G. Osswald (Ber. **33**, 278—317. 1900). Die Verff. berichten über Unterschiede im Verhalten gewisser Farbbasen und betrachten die Erscheinungen unter gleichen Gesichtspunkten, wie es früher (**33**, 245) in der Akridinreihe geschehen ist. Es lassen sich auch bei den Farbstoffbasen zwei Gruppen unterscheiden. Die einen zeigen die Erscheinung,

dass die aus den Hydrochloriden durch Alkalien in Freiheit gesetzten Basen Zustandsänderungen erfahren, die schon unmittelbar sinnfällig sind (durch Bildung von Niederschlägen), und die mittelbar durch Untersuchung der Leitfähigkeit quantitativ verfolgt werden können. Andere Basen zeigen diese Erscheinung nicht.

Dieses Verhalten deuten die Verff. durch die Annahme einer Tautomerisation der ersteren, und zwar wird speziell die schon bei den Untersuchungen in der Akridinreihe angegebene Auffassung auf diese Stoffe ausgedehnt. Hier tritt nur noch die Besonderheit hinzu, dass die Entstehung der Pseudobase mit Austritt von Wasser verbunden ist. In Bezug auf die Geschwindigkeit der Umwandlung bestehen auch in dieser Gruppe mehr oder weniger erhebliche Unterschiede.

Zur Gruppe der Basen, welche in Pseudobasen übergehen, gehören die der Triphenyl- und Diphenylmethanreihe, von denen die Basen des Krystallvioletts, Pararosanilins, Brillantgrüns und Auramins näher untersucht wurden, ferner die Rosindone, Rosinduline und das Flavindulin. Zur anderen Gruppe gehören die Basen der Safranine und Thiazine (Methylenblau).

Entsprechende Änderungen wurden beobachtet und näher verfolgt bei der Bildung der Cyanide aus den Hydrochloriden und Natriumcyanid. Dieselbe Auffassung der Konstitution wird auch auf die Leukosulfonsäuren ausgedehnt, die durch Einwirkung von SO_2 auf die Pseudobase entstehen. — Auf die von den Verff. vorgeschlagene Benennung dieser Stoffe und die mitgeteilten Beobachtungen (Wanderungsgeschwindigkeit, Leitfähigkeit) muss der Kürze wegen verwiesen werden.

W. Böttger.

---

5. **Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide** von A. Hantzsch und J. S. Smytke (Ber. **33**, 505—522. 1900). Die Untersuchung betrifft die Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die durch das Schema:

$$Br_3C_6H_2.\overset{\equiv N}{N}.Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2.\overset{\equiv N}{N}.Br$$

ausgedrückte Umsetzung stattfindet.

Von den Ergebnissen ist zu erwähnen, dass die Geschwindigkeit dieses Vorganges mit der Zahl der Verbindungsgewichte Br zunimmt. So ist beim Monobromdiazoniumchlorid überhaupt keine Umsetzung nachzuweisen, wohl aber bei Dibromsalzen. Bei Tribromdiazoniumchlorid ist die Geschwindigkeit erheblich grösser. — Der Einfluss der Stellung des Br zur Diazogruppe äussert sich in der Weise, dass m-ständiges Br nicht und o-ständiges leichter als p-ständiges substituiert wird. Durch Methyl wird die Geschwindigkeit verkleinert. Erhöhung der Temperatur hat den bisher fast ausnahmslos festgestellten Einfluss der Vergrösserung der Geschwindigkeit. Eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels ist in dem Sinne festgestellt worden, dass sich die in gleichen Zeiten aber in verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten prozentischen Umsetzungen in die umgekehrte Reihe ordnen lassen wie die Lösungsmittel nach ihrer dissociierenden Kraft. Demgemäss ist die Geschwindigkeit in wässeriger Lösung erheblich kleiner als in Alkohol.

Ein Umstand, der darauf hinweist, dass die Umsetzung den undissociierten Teil des Salzes betrifft, ist der, dass Vergrösserung der Konzentration des Chlorions die Umsetzung vermehrt. Dabei wirkt HCl stärker als $BaCl_2$, ferner wird der Einfluss der HCl durch Zusatz von Na-Acetat abgeschwächt, woraus geschlossen wird, dass Wasserstoffion ein Beschleuniger für diese Reaktion ist. Über die Ordnung

der Reaktion haben die Verff. gefunden, dass dieselbe bei 0° nach dem Gesetze für monomolekulare Vorgänge stattfindet, bei höherer Temperatur treten Störungen auf. Die an höher promierten Salzen festgestellten Erscheinungen bestätigen die angegebenen Schlüsse. *W. Böttger.*

---

6. **Über den Jodstickstoff** N_3J von A. Hantzsch (Ber. **33**, 522—527. 1900). Bei der Wechselwirkung zwischen Stickstoffsilber und Jod entsteht unter den in der Abhandlung näher angegebenen Bedingungen ein Stoff, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entsprechend auf indirektem Wege ermittelt wurde. Dieser Jodstickstoff ist schwach gelblich gefärbt, in vielen Lösungsmitteln, auch in Wasser leicht löslich und besitzt einen stechenden, an Jodcyan erinnernden Geruch. Das Triazojodid ist sehr unbeständig, beim Berühren zerfällt es in Stickstoff und Jod, in wässeriger Lösung findet ausserdem Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und unterjodiger Säure statt, welche ihrerseits neben Wasser, Jod und Jodsäure giebt. Mit Alkalien reagiert es, abweichend von Jodcyan, dem es sonst an die Seite zu stellen ist, unter Bildung von Stickstoffkalium und Hypojodit. *W. Böttger.*

---

7. **Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses und der salpetrigen Säure** von M. Schumann (**33**, 527—533. 1900). Durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit des Systems: $RNH_3.Cl + HNO_2 \rightarrow RN_2Cl + 2H_2O$ mit der Zeit findet der Verf. den schon früher (**32**, 658) auf kolorimetrische Beobachtungen begründeten Schluss bestätigt, dass Aniliniumsalze sich bei Ausschluss sekundärer Störungen gleich schnell diazotieren. Dieser Satz erleidet jedoch dann eine Einschränkung, wenn der Einfluss der Hydrolyse nicht durch Anwendung eines Überschusses von Säure ausgeschaltet wird. Dann müssen die Basen gleich stark sein.

Die gleichfalls gemessene Leitfähigkeit von sehr reinem Natriumnitrit findet der Verf. abweichend von den Angaben von Roczkowsky und Niementowsky zu.

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	102	104·4	107·2	109·6	110·8	113

Durch Messung der Leitfähigkeit des Systems $NaCl + HNO_2$ in den Verdünnungen 512—1536 ergiebt sich für HNO_2 K zu 0·045. *W. Böttger.*

---

8. **Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen** von Hans Hofer (Ber. **33**, 650—657. 1900). Bei der Elektrolyse des brenztrauben-, resp. lävulinsauren Kaliums, wobei sich diese im Anodenraume befanden, während der Kathodenraum mit einer Kaliumkarbonatlösung beschickt war, wurde Bildung von Essigsäure und Diacetyl, resp. 2·7-Oktandion beobachtet. Dies deutet der Verf. durch folgendes Schema:

$$CH_3.CO.CO_2' + OH' = CH_3.COOH + CO_2 \quad \text{(I)}$$
$$2(CH_3.CO.CO_2') = CH_3.CO.CO.CH_3 + 2CO_2. \quad \text{(II)}$$

Die Bildung des Oktandions aus lävulinsaurem Kalium erklärt sich nach (II) in analoger Weise, während die Bildung der Essigsäure unter vollständigerer Oxydation des Anions stattfindet. — Interessant ist, dass auch durch Elektrolyse von Gemischen die Synthese von Aceton, Methylpropylketon und 1·5-Hexandion gelingt. *W. Böttger.*

---

9. Über die Messung tiefer Temperaturen von A. Ladenburg und C. Krügel (Ber. **33**, 637—638. 1900). Bei der Wiederholung der früher (**32**, 660) angegebenen Versuche hat sich ergeben, dass einzelne Werte mit grösserer Sicherheit festgestellt werden konnten. Nachstehend sind die wichtigeren und einige Neubestimmungen zusammengestellt.

Stoff	Siedepunkt	Druck	Schmelzpunkt
Sauerstoff	—182·2°	745·0	—
Stickoxyd	—142·8°	757·2	—150·5°
Ammoniak	—	—	— 75·5°
Chlorwasserstoff	— 83·1°	755·4	—111·3°
Bromwasserstoff	— 68·1°	755·4	— 86·13°
Jodwasserstoff	— 36·7°	751·7	— 51·3°
Schwefelwasserstoff	— 60·4°	755·2	— 82·9°
Methan	—162°	751·0	—
Acetylen	— 82·4°	—	—
Methylalkohol	—	—	— 93·9°
Äthylalkohol	—	—	—112·3°
Äther	—	—	—113·1°
Äthylamin	19—20°	—	— 83·8°

W. Böttger.

10. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen von Arthur Rosenhein und Herrmann Itzig (Ber. **33**, 707—718. 1900). Aus den Beobachtungen, die die Ermittelung des steigenden Einflusses der Wolfram- und Molybdänsäuresalze auf das Drehungsvermögen der Weinsäure zum Gegenstande hatten, leiten die Verff. folgende Schlüsse ab. Die Maxima der Drehungsänderung durch Wolframate entsprechen Salzen der Zusammensetzung: $M_2(WO_3)C_4H_4O_6 + nH_2O (M = K, Na, NH_4)$. Eine Abnahme der spezifischen Drehung beim Verdünnen wird auf Hydrolyse zurückgeführt. Metawolframate bewirken keine Steigerung der Drehung, dagegen thun dies Parawolframate noch in stärkerem Masse als normale. Auch für Molybdänate liegt das Maximum bei Salzen von der Zusammensetzung: $M_2(MoO_3)C_4H_3O_6$, wo $M_2 = K_2$, Na_2, Li_2, resp. Mg. Für die zwei letzten Salze ist von Gernez irrtümlich ein anderes Verhältnis (nämlich $1 C_4H_6O_6 : 2 Li_2MoO_4$) angegeben worden. Die Abhandlung enthält ferner Beobachtungen über die Änderung der Drehung von Bitartraten und von Weinsäure durch Molybdänsäure. *W. Böttger.*

11. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe von Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler (Ber. **33**, 893—905. 1900). 4. Mitteilung (vergl. dazu **24**, 181; **25**, 374; **32**, 163). Zur Vervollständigung der früheren Untersuchung haben die Verff. die Verhältnisse bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzolnatrium und β-Naphtolnatrium bei 0° studiert. Die Ableitung des Gesetzes (**24**, 181) erfährt durch den Umstand eine Abänderung, dass wegen der Unlöslichkeit des Farbstoffes zwei Verbindungsgewichte Natriumhydroxyd entstehen. Demgemäss setzt sich die Menge desselben zusammen aus: ξ (der durch Hydrolyse entstandenen), b (dem angewendeten Überschuss) und $2x$ (der dem gebildeten Farbstoff entsprechenden Menge). Für das β-Naphtolnatrium be-

steht dann die Relation:

$$\frac{\xi.(\xi + b + 2x)}{a - x - \xi} = z_1; \; \xi = \frac{z_1(a - x - \xi)}{\xi + b + 2x}.$$ Für das Diazobenzolnatrium gilt ganz entsprechend, wenn η die Konzentration des Diazobenzolhydroxyds bedeutet: $\eta = \frac{z_2(a - x - \eta)}{\eta + b + 2x}$.

Unter gewissen Vernachlässigungen und unter Beachtung des Umstandes, dass die Geschwindigkeit den Konzentrationen des β-Naphtols ξ und des Diazobenzolhydroxyds η proportional ist, ergiebt sich:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)^2}{(2x + b)^2}$$

und durch Integration:

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{(2a + b)}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 4(2a + b) \cdot \ln \frac{a}{a - x} + 4x\right\}.$$

Die früher schon gefundene Beziehung, dass eine Verlangsamung der Reaktion durch Vergrösserung der Konzentrationen der Komponenten eintritt, die sich aus der obigen Gleichung ergiebt, wenn $\frac{a}{b}$ konstant ist, findet volle Bestätigung durch die Versuche.

Die Ergebnisse der Einwirkung von Diazobenzolnatrium auf m-Kresolnatrium, für welche die erste der früheren Gleichungen gilt, entsprechen den Forderungen derselben. Allerdings traten bei grösseren Konzentrationen Störungen auf, die jedenfalls mit der Bildung von Bisdiazokörpern in Zusammenhang stehen.

An der Reaktion zwischen syndiazobenzolsulfosaurem Natrium und m-Kresolnatrium wurde festgestellt, dass ein Zusatz von KCl den Gang der Reaktion nicht erheblich beeinträchtigt. Die Konstante ist 0·0087 gegen 0·0105 eines Parallelversuches ohne KCl.

Über die Versuche mit p-Nitroisodiazobenzolnatrium und β-Naphtolnatrium ist noch kein abschliessendes Urteil zu gewinnen. Die Reaktion folgt nicht dem oben angegebenen Gesetze, während die Beziehung besteht, dass die Zeit den Konzentrationen der Komponenten proportional ist, und die Verlangsamung durch Erhöhung der Konzentration des Alkalis deutlich hervortritt. *W. Böttger.*

---

12. **Über die Aktivierung des Sauerstoffs** von C. Engler 4., 5. und 6. Mitteilung (Ber. **33**, 1090—1096; 1097—1104; 1109—1111. 1900). Der Verf. berichtet über Versuche, aus denen hervorgeht, dass bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls die Hälfte des von dem Autoxydator aufgenommenen Sauerstoffs aktiviert wird. Bei den Versuchen diente Indigolösung als Acceptor. Analogien bestehen bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Hexylen, Amylen, Styrol u. a.

In der 5. Mitteilung giebt der Verf. einen Überblick über die verschiedenen die Autoxydation betreffenden Theorien und fasst seine früher (**24**, **557**) angegebene Vorstellung in folgende Sätze zusammen. 1. Der Sauerstoff lagert sich an ungesättigte Körper an und bildet Superoxyde (Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen u. a.). 2. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffperoxyd, der dabei entstandene Rest des Autoxydators nimmt sofort ein weiteres Molekül Sauerstoff auf unter Bildung eines

Superoxyds (Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff). 3. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffperoxyd; der Rest ist nicht weiter oxydabel und bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten.

Es kann, wie bei den kaustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein, oder auch nicht (bei Hydroxylaminen, Phenolen, Hydrazokörpern). Mit Bezug auf den letzten Fall ist die Beobachtung von Interesse, dass beim Durchleiten von Luft durch schwach alkalisch gemachte Indigoschwefelsäure eine rasche Zerstörung der letzteren (nach dem Ansäuern) stattfindet, während alkalische Indigoschwefelsäure ganz langsam ableicht, und Durchleiten von Luft durch die Säure ebenfalls nicht den erwähnten Erfolg hat.

In der letzten Mitteilung giebt der Verf. die Bedingungen an, unter denen die Bildung von Wasserstoffperoxyd beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Natrium und Magnesium demonstriert werden kann. *W. Böttger.*

---

13. Zur Kenntnis des Acetessigesters. II. Mitteilung von Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan (Ber. **33**, 1141—1152. 1900). Es hat sich gezeigt, dass die früher (**33**, 369) angegebene Affinitätsgrösse des Acetessigesters nicht richtig ist, vielmehr führten erneute Leitfähigkeitsmessungen an einem sorgfältig gereinigten Präparat zu dem Werte: $0{\cdot}9 \times 10^{-8}$, ohne dass es gelungen wäre, durch Bestimmung des Verteilungskoëffizienten eine Verschiedenheit der beiden Stoffe nachzuweisen. Aus der Bestimmung der Verseifung des Esters durch schwache Basen, wie Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und Ammmoniak, hat sich jedoch ein anderer Wert ergeben, dessen Herleitung hier nur skizziert werden kann. Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Konzentration des Esters ergiebt sich der entsprechende Grad der Hydrolyse. Unter Benutzung dieses Wertes und der Affinitätsgrössen des Wassers und der verwendeten Base berechnet sich die des Acetessigesters zu 2×10^{-11}.

Die aus den Verseifungsversuchen berechneten Konstanten sind das Produkt aus der Hydrolysekonstanten des Natracetessigesters und der wahren Geschwindigkeitskonstanten. Erstere ergiebt sich aber als Quotient der Affinitätsgrössen des Wassers und des Esters, nämlich zu: $0{\cdot}65 \times 10^{-3}$. Aus dieser Zahl und dem Mittel der Verseifungsversuche folgt schliesslich die wahre Geschwindigkeitskonstante zu 28·6.

Die Verff. haben ferner einen Vergleich der alten Konstanten und der aus den alten Messungen (aber nach einer ohne Vernachlässigung abgeleiteten Formel) berechneten Werte angestellt und dabei gute Übereinstimmung gefunden.

Aus der Verseifung des Dimethylacetessigesters ergab sich die Geschwindigkeitskonstante bei 25° zu 2·85. *W. Böttger.*

---

14. Einige Beobachtungen über Luminescenzspektren von W. Muthmann und E. Baur (Ber. **33**, 1748—1763. 1900). Die Beobachtungen beziehen sich auf Lanthanoxyd und -sulfat, Yttriumoxyd und -sulfat und auf besonders gadoliniumreiche Fraktionen, die aus Monazit und Cerit, resp. aus im Handel käuflichem Thornitrat herrühren. Von einer Wiedergabe der Beobachtungen muss bei dem weniger allgemeinen Interesse dieses Gegenstandes abgesehen werden. Es

soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die Verff. die Eigenschaft der Luminescenz beim Beleuchten mit Kathodenstrahlen entgegen den Ansichten von Lecoq de Boisbaudran für ein brauchbares Hilfsmittel zur Charakterisierung der einzelnen Erden halten.

Diese Untersuchungen werden durch eine sinnreiche Abänderung der Vakuumröhren, die darin besteht, dass dieselben in zwei Teile zerlegbar sind, deren Verschluss durch eine Quecksilberdichtung bewirkt wird, sehr erleichtert.

W. Böttger.

---

15. Über die Additivität von Atomeigenschaften von Stefan Meyer (Ber. **33**, 1918—1919. 1900). Der Verf. stellt folgenden Satz auf: Steht eine Eigenschaft, die eine periodische Funktion des Verbindungsgewichts ist, in Beziehung zur Atomvolumkurve, und ist diese Eigenschaft für Verbindungen mit einiger Annäherung aus den Werten der Komponenten berechenbar, so ist zu erwarten, dass dies nur in den Fällen stattfinden wird, in denen das Molekularvolum gleich der Summe der Atomvolume ist. Bei Verbindungen mit Abweichungen von der Additivität der Atomvolume treten auch Abweichungen anderer additiver Eigenschaften ein, falls die oben angedeutete Bedingung erfüllt ist.

Die Gültigkeit dieses Satzes hat der Verf. an den Magnetisierungszahlen und an den Atom-, bezw. Molekularwärmen erwiesen. Demgemäss ist das G. Wiedemannsche Gesetz der Additivität der Atommagnetismen und das der Additivität der Atomwärmen in der angegebenen Weise zu erweitern. *W. Böttger.*

---

16. Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats und der Auerschen Glühkörper von W. Muthmann und E. Baur (Ber. **33**, 2028—2031. 1900). Bei der Prüfung des Emissionsvermögens mit Hilfe des Bunsenschen Photometers ergab sich, dass Verunreinigungen durch seltene Erden, besonders Gadolinium-, Neodym- und Praseodymoxyd sehr nachteilig sind. Dagegen beeinträchtigen Verunreinigungen des Ceroxyds durch Neodym und Lanthanoxyd die Leuchtkraft der Glühkörper nicht erheblich, wenn sie etwa nicht mehr alt 0·5% betragen.

W. Böttger.

---

17. Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring von W. A. Roth (Ber. **33**, 2032—2035. 1900). Der Verf. hat nach der üblichen Methode die Leitfähigkeit folgender Säuren bestimmt und aus den beobachteten Werten ohne, resp. mit Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers (1·3—1·5 $\times 10^{-6}$ absolute Einheiten) die entsprechenden Affinitätsgrössen berechnet.

		K ohne Korrekt.	K mit Korrekt.
1.	α-Isophenylessigsäure C_7H_7COOH	0·003762	0·00367
2.	β-Isophenylessigsäure C_7H_7COOH	0·004101	0·00401
3.	Δ_1-Cykloheptenkarbonsäure $C_7H_{11}COOH$	0·000992	0·000928
4.	Δ_2-Cykloheptenkarbonsäure $C_7H_{11}COOH$	0·002715	0·00267

Für die dritte Säure besteht noch ein unaufgeklärter Unterschied gegen eine Angabe von Rothmund (0·000830); die vierte Säure reagiert bei längerem Stehen mit Wasser, wobei eine Abnahme der Leitfähigkeit eintritt. *W. Böttger.*

---

18. Diazoniumhydrate und Diazohydrate von A. Engler und A. Hantzsch (Ber. **33**, 2147—2158. 1900). In dieser Abhandlung werden die Beziehungen zwischen den Salzen des Diazoniumhydrats und den Salzen der Diazohydrate, sowie zwischen den verschiedenen Hydroxylverbindungen in noch weiterem Umfange als früher (**33**, 246) dargelegt, so dass über die komplizierten Verhältnisse leicht ein Überblick zu gewinnen ist.

Von den experimentellen Beiträgen sind besonders die Beobachtungen zu erwähnen, die den Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaft des Diazoniumhydrats, Hydroxylion zu bilden, erkennen lassen. Es ergiebt sich, dass der Eintritt von Methoxyl oder von mehreren Methylgruppen diese Fähigkeit sehr steigert. Anisol- und Pseudokumoldiazoniumhydrat sind sehr starke Basen vom Charakter der Alkalien. Bromsubstitutionsprodukte haben dagegen diese Fähigkeit in viel geringerem Grade, so sind die Affinitätsgrössen für:

Diazoniumhydrat	0·123
p-Bromdiazoniumhydrat	0·0149
2-4-Dibromdiazoniumhydrat	0·0136
2-4-6-Tribromdiazoniumhydrat	0·0014.

Beim Nitrodiazoniumhydrat gelingt die Bestimmung einer Affinitätsgrösse nicht wegen zu rascher Veränderung, die dasselbe erfährt, indem es z. B. in das Isohydrat übergeht. Immerhin enthält eine Lösung mehr Hydroxylion als eine gleichnormale Ammoniaklösung.

Die weiteren Angaben beziehen sich auf die Verfolgung des Überganges der Diazoalkalisalze in Diazoniumchlorid bei Zugabe von $2\,HCl$. Es hat sich ergeben, dass die Syn- oder normalen Salze eine so rasche Umwandlung erfahren, dass der Verlauf nicht messend verfolgt werden kann, während die Isodiazotate eine vielmal grössere Zeit brauchen gemäss der Thatsache, dass die letzteren die stabilere Form darstellen. *W. Böttger.*

---

19. Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide von A. Hantzsch (Ber. **33**, 2161—2179. 1900). Unter den Stoffen von der summarischen Zusammensetzung $ArN_2.CN$ giebt es solche, deren wässerige Lösungen Leiter zweiter Klasse und farblos sind. Ihre alkoholischen Lösungen sind dagegen gefärbt und besitzen meistens nur ein sehr geringes Leitvermögen. Andere Stoffe dieser Gruppe zeigen die letzterwähnten Eigentümlichkeiten auch in wässeriger Lösung, wobei sie noch die Eigenschaft haben, dass sie gegen Säuren ziemlich beständig sind. Im festen Zustande sind die Repräsentanten beider Gruppen, zwischen deren Grenzgliedern beliebige Abstufungen möglich sind, gefärbt, und die zuerst abgeschiedenen Formen erfahren eine durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften gekennzeichnete Veränderung. Der Verf. hat diese Verhältnisse unter den bei ähnlichen Verbindungen gewonnenen Gesichtspunkten gedeutet und nach Möglichkeit durch Leitfähigkeitsmessungen gestützt. Danach handelt es sich bei allgemeiner Formulierung um ein Gleichgewicht zwischen folgenden Bestandteilen:

$$x\,\underset{\substack{|||\\N}}{ArN^{\cdot}} + x\,CN' + (1-x)\,\underset{\substack{|||\\N}}{ArN}.CN \rightleftarrows \underset{\substack{||\\CNN}}{ArN},$$

wobei die Schreibweise des Verf. durch den Ref. nur formal vervollständigt ist. Bei Stoffen der ersten Gruppe sind die Bestandteile der linken Seite in wässeriger Lösung ganz vorwiegend. Durch Verminderung des Dissociationsvermögens des

Lösungsmittels durch geeignete Zusätze oder durch direktes Auflösen der festen Stoffe in entsprechenden Lösungsmitteln wird die Konzentration des Bestandteils der rechten Seite vermehrt, und parallel damit geht eine Abnahme des Leitvermögens und eine Zunahme der Färbung. Andere Stoffe geben auch wässerige Lösungen, in denen die Konzentration von $\begin{array}{c}ArN\\ \|\\ CNN\end{array}$ die der anderen Bestandteile überwiegt. Aber auch in den Fällen sehr geringen Leitvermögens ist die Gegenwart von Cyanion durch Bildung von $AgCN$ mit $AgNO_3$ analytisch nachzuweisen.

Die untersuchten Cyanverbindungen ordnen sich in dieselbe Reihenfolge wie die in dem vorhergehenden Referat erwähnten Hydroxylverbindungen, aber der prozentische Zerfall ist kleiner.

Die weitere Veränderung, die auch im festen Zustande beobachtet wird, bringt der Verf. mit dem Übergang des instabilen Pseudodiazoniums, normalen oder Syncyanids in Isocyanid in Zusammenhang.

$$\begin{array}{c}ArN\\ \|\\ CN.N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}Ar.N\\ \|\\ N.CN.\end{array}$$

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an Systemen wie $ArN_2Cl + KCN$ ausgeführt. Auf die Wiedergabe desselben muss wegen der schwer vermeidbaren Unsicherheiten infolge anderweitiger Veränderungen des Systems verzichtet werden.

W. Böttger.

---

20. Über die Natur der Diazohaloide von A. Hantzsch (Ber. **33**, 2179—2188. 1900). In der Beständigkeit der Diazohalogenverbindungen bestehen wesentliche Unterschiede, die sich kurz dahin kennzeichnen lassen, dass die Beständigkeit für ein bestimmtes Diazoradikal vom Cl zum Br, Rhodan, J abnimmt. Andererseits zeigt sich aber auch ein Zusammenhang der Beständigkeit und der Natur des Diazoradikals. So wird z. B., vom Diazobenzolhalogen ausgehend, die Beständigkeit vergrössert durch Einführung von Methoxyl-, resp. mehreren Methylgruppen, verkleinert dagegen durch Substitution von H durch Halogen im Benzolkern. Parallel mit diesen Erscheinungen geht eine Änderung der Absorption des Lichtes, und zwar ändert sich die Farbe mit zunehmender Zersetzlichkeit vom Gelb zum Rot, es werden also von zersetzlicheren Stoffen dieser Gruppe die Strahlen grösserer Wellenlänge nicht absorbiert.

Auf Grund der bei den Cyaniden beobachteten Erscheinungen (Ref. 19) und der Thatsache, dass die entsprechenden Nitrate sämtlich farblos und erheblich beständiger sind, stellt der Verf. die Hypothese auf, dass es sich bei den Diazohalogenverbindungen um ein Gleichgewicht im festen Zustande handelt zwischen den Diazoniumhaloiden und Diazohaloiden:

$$\begin{array}{c}Ar.N.\text{Hal.}\\ \|\|\\ N\end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c}Ar.N\\ \|\\ \text{Hal.}\cdot N\end{array}$$

Die Voraussetzungen für diese Auffassung sind, dass die Beständigkeit der Diazoniumverbindungen unverhältnismässig grösser als die der Diazoverbindungen ist, und dass erstere farblos, letztere gefärbt sind. Diese letzteren Bedingungen sind bei den Nitraten, resp. Cyaniden erfüllt, welche als typische Diazonium-, resp. Diazoverbindungen aufgefasst werden. Von solchen Diazoverbindungen, deren Nitrate auch gefärbt sind, ist hier abgesehen.

Zunahme der Beständigkeit geht mit Verschiebung des Gleichgewichts von rechts nach links. Mit der gegensätzlichen Veränderung ist die feste Phase unbeständiger.

Eine strenge Prüfung dieser Verhältnisse ist nur durch Kenntnis der Eigenschaften der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten möglich, die hier ohnehin durch die grosse Zersetzungsgeschwindigkeit der einen erschwert wird.

W. Böttger.

---

21. Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung von Julius Tafel (Ber. **33**, 2209—2224. 1900). Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit der Abhandlung des Verf. **34**, 187. Der Verf. beschreibt hier noch eine Vorrichtung, welche zum Auffangen und Messen der abgeschiedenen Gase dient. *W. Böttger.*

---

22. Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation von Erich Müller (Habilitationsschrift. 86 S. Dresden 1900). Der Verf. hat durch diese umfangreiche Arbeit einen Beitrag zu der bekannten Frage über den Einfluss von Oxydationsmitteln und des Materials der Kathode auf die Vorgänge der Wasserstoffentladung und von Reduktionen im allgemeinen geliefert. Das Verfahren, das hier nur angedeutet werden kann, bestand in der Bestimmung der Zersetzungsspannung nach einer Methode, deren Prinzip von Le Blanc (**12**, 333) angegeben worden ist. Es wird danach die Veränderlichkeit der Differenz zwischen der polarisierenden elektromotorischen Kraft und der Polarisationsspannung, $E - e$, mit dem Werte der letzteren verfolgt. Da $i = \frac{E - e}{W + w}$, genügt für i unter der Voraussetzung der Konstanz von $W + w$ auch die Kenntnis obiger Differenz. Die Kathodenpotentiale wurden gegen eine Dezinormalelektrode gemessen. Die Anordnung der Versuche speziell bei Gegenwart von Oxydationsmitteln beruht auf folgender Überlegung. Für die Beurteilung der Ergebnisse bei elektrolytischen Versuchen ist die Kenntnis der Potentialwerte von Wichtigkeit, bei denen die Reaktion in sinnfälliger Weise stattfindet. Der Verf. unterscheidet demgemäss das Wasserstoffentwickelungspotential vom Entladungspotential. Ist ein Oxydationsmittel anwesend, dann ganz entsprechend zwischen Depolarisations- und Oxydationspotential. Bei jenem Werte findet die Depolarisation in so wirksamer Weise statt, dass der entladene Wasserstoff vollkommen vom Depolarisator verbraucht wird, er steht somit mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Zusammenhang. Die Ermittelung des Depolarisationspotentials erfolgt durch Bestimmung der Zersetzungsspannung einer bestimmten Lösung (und zwar wurde 0·01-norm. KOH verwendet) bei Zusatz eines Oxydationsmittels.

Von diesen Werten hängt es nun ab, ob Reduktion mit, resp. ohne Wasserstoffentwickelung eintreten kann. Liegt das Depolarisationspotential oberhalb des Wasserstoffentwickelungswertes, so kann Reduktion ohne Wasserstoffentwickelung eintreten. Liegt der Fall umgekehrt, dann muss bei der Reduktion gleichzeitig Wasserstoffentwickelung stattfinden. Diese Verhältnisse erfahren dadurch eine Verschiebung, dass das Wasserstoffentwickelungspotential in hohem Masse von der Natur des Metalles abhängig ist (**30**, 89).

Die Versuche über die Reduktion von Kaliumnitratlösungen haben ergeben, dass bei Verwendung von Platinkathoden die Bildung von Ammoniak erheblich

geringer ist als beim Eisen und Zink. So wie die Möglichkeit des Stattfindens eines Vorganges durch die Lage des Wasserstoffentladungs- und Oxydationspotentials bestimmt ist, so ist der praktische Erfolg einer Reduktion von der Lage des Wasserstoffentwickelungs- und Depolarisationspotentials abhängig. Die Verschiedenheit der mit verschiedenen Elektroden erhältlichen Produkte bei stufenweisen Reduktionen hängt mit der Veränderlichkeit dieser Werte für verschiedenes Elektrodenmaterial zusammen. Der Erfolg eines Vorganges ist also nicht durch das Potential an sich bestimmt.

Über die Reduktion des Chlorats giebt der Verf. an, dass sich nach den beobachteten Zersetzungsspannungen Kobaltelektroden ganz wie Eisen verhalten müssten. Damit in unaufgeklärtem Widerspruch stehen, wie der Verf. selbst erwähnt, die thatsächlichen Ergebnisse.

In einem weiteren Teile geht der Verf. noch auf die Frage der Verzögerung der elektrolytischen Wasserstoffentwickelung und von Reduktionen ein. Die Wiederholung der Versuche von Caspari hat ganz wesentliche Unterschiede ergeben, welche ausser der Behaftung mit subjektiven Beobachtungsfehlern mit der Oberflächenbeschaffenheit und wohl auch mit der Beobachtungszeit zusammenhängen. Ferner zeigt der Verf. aber, dass bei Metallen, die anodischer als Wasserstoff von Atmosphärendruck sind, ein Parallelismus zwischen dem Eigenpotential der Metalle (*Sn, Pb, Cd*) und der Überspannung besteht. Zur Beantwortung der zweiten Frage zieht der Verf. ausser dem bekannten Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls spezielle atomistische Vorstellungen heran.

Schliesslich ist die vom Verf. früher beobachtete Störung der Depolarisation durch Chromat genauer untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass der (33, 376) erwähnte katalytische Einfluss nicht zu bestehen scheint. Dagegen sieht der Verf. das wesentliche der höheren Ausbeute an Chlorat bei der Elektrolyse von Natriumchlorid unter Zusatz von etwas Chromat in der schützenden Wirkung des letzteren auf Hypochlorid an der Kathode. Diese soll in der Bildung eines Diaphragmas bestehen, ähnlich wie es Foerster beim Calciumchlorid beobachtet hat. Der Verf. bezeichnet diese Wirkung des Chromats als einen der idealsten Diaphragmaprozesse. *W. Böttger.*

---

23. Über das Platinbromid vsn A. Miolati und J. Bellucci (Rend. della R. Accad. dei Lincei 9, II, Serie 5a, Heft 4. 140—146. 1900). Mit der Absicht, weitere Platinsalze zu finden, welche dem Platinchlorid analog sich verhalten, wurde das Platinbromid untersucht. Das Salz wurde nach der Methode von Meyer und Zublin dargestellt. Im Gegensatz zum Chlorid ist es in Wasser sehr wenig löslich. Wird die wässerige, rötlich braune Lösung mit Lösungen von Silber-Blei-Thallium und Quecksilbersalzen versetzt, so entstehen braune Niederschläge, deren Analyse sie als Salze einer Tetrabromplatinsäure erkennen lässt. Die Formeln der Salze sind: $[PtBr_4(OH)_2]Ag_2$; $[PtBr_4(OH)_2]Pb.Pb(OH)_2$; $[PtBr_4(OH)_2]Tl_2$; $[PtBr_4(OH)_2]Hg$. Das Natrium- und Lithiumsalz sind nur in Lösung zu erhalten, da sie leicht zerfliessen. Die Säure selbst $[PtBr_4(OH)_2]H_2$, kann als Additionsprodukt von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Platinbromid aufgefasst werden; Platinbromid ist also ihr Anhydrid.

Ferner wird mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Titrationsmessungen an wäs-

seriger Platinbromidlösung das Vorhandensein einer zweibasischen Säure, von der ein Wasserstoffatom stark, das zweite schwach dissociiert ist, nachgewiesen. *Just.*

---

24. Über ein neues Reagens auf Salzsäure, das Nitrohydroxylamin und seine Bedeutung bei der Untersuchung des Mageninhaltes von G. Siringo (Reforma medica No. 153, 15, 1—5. 1899). Die gebräuchlichen Mittel, den *HCl*-Gehalt des Mageninhalts zu bestimmen, unter denen besonders das Reagens von Günzburg (alkoholische Lösung von Phloroglucin und Vanillin) hervorgehoben wird, versagen in einzelnen Fällen, besonders wenn die Salzsäure an schwache Basen gebunden ist. Der Verf. schlägt vor, zu dem betreffenden Zweck die Salze des Nitrohydroxylamins zu verwenden. Sie reagieren mit *HCl* nach der Formel: $Na_2N_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2NO$. Schwache organische Säuren (z. B. Essigsäure, Milchsäure etc.) in verdünnter Lösung, ferner auch die sauren Phosphorsalze, zeigen keine Einwirkung. Es lässt sich also durch volumetrische Bestimmung des nach obiger Gleichung entwickelten Stickoxyds der Salzsäuregehalt bestimmen. *Just.*

---

25. Über feste Lösungen in Mischungen von drei Substanzen von G. Bruni (Rend. della R. Accad. dei Lincei **9**, II, Serie 5*a*, fasc. 7, 232—241. 1900). Der Verf. entwickelt in vollständiger Weise vom Standpunkt der Phasenlehre aus die Theorie ternärer Gemische in Fällen, in denen sich feste Lösungen bilden können. Im einzelnen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Just.

---

26. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zucker und einigen Aldehyden in Gegenwart von Borsäure von Montani (Modena 8—22. 1900). Durch verschiedene Untersuchungen hatte Magnanini festgestellt, dass bei verschiedenen Substanzen, besonders Zuckerarten, die Leitfähigkeit in Gegenwart von Borsäure bedeutend grösser ist, als in rein wässeriger Lösung; bisweilen zeigte sich etwa hundertfache Vergrösserung. Die Erscheinung tritt nur auf bei hydroxylhaltigen Stoffen und wird erklärt durch die Entstehung ätherartiger Verbindungen mit der Borsäure. In vorliegender Arbeit wird hauptsächlich untersucht, ob auch bei Substanzen, die die Aldehydgruppe $H - C = O$ enthalten, die Gegenwart von Borsäure solche Unregelmässigkeiten veranlasst. Zur Verwendung gelangten Propionaldehyd, Isobutylaldehyd, Chloral, Meta- und Paradioxybenzaldehyd und Vanillin. Es zeigt sich, dass die Aldehydgruppe allein keine Wirkungen wie die Hydroxylgruppe hervorruft, indem Borsäure die Leitfähigkeit von z. B. Propionaldehyd nicht verändert. Vermehrung der Leitfähigkeit tritt nur ein bei den auch Hydroxyl enthaltenden aromatischen Aldehyden. *Just.*

---

27. Über die Eigenschaften des Stickstoffoxyds als Lösungsmittel von G. Bruni und P. Berti (Rend. della R. Accad. dei Lincei **9**, 321—326. 1900). Es wird untersucht, ob das schon von Ramsay als Lösungsmittel angewandte Stickstoffperoxyd die Fähigkeit besitzt, die Dissociation oder Polymerisation darin aufgelöster Stoffe zu veranlassen. Die Auswahl geeigneter Stoffe ist gering, da einerseits sehr viele mit Stickstoffperoxyd chemisch reagieren, andererseits beinahe alle anorganischen Salze darin fast unlöslich sind. Nach der Methode der

Gefrierpunktserniedrigung wurden untersucht: Nitromethan, Nitroäthan, Essigsäure, Buttersäure, Trichloressigsäure, Pikrinsäure und Salpetersäure. Dissociierend wirkt Stickstoffperoxyd hierbei niemals; Nitromethan, Nitroäthan und Pikrinsäure verhalten sich normal, d. h. es ergeben sich die der Formel entsprechenden Molekulargewichte; Salpetersäure und Trichloressigsäure sind etwas, Essigsäure und Buttersäure dagegen ganz bedeutend polymerisiert. Bei den beiden letzten, deren Formelgewichte 60 und 88 sind, betragen die gefundenen Mol.-Gew. etwa 186 und und 213. Schliesslich wird erwähnt, dass konzentrierte Lösungen von Pikrinsäure und Trichloressigsäure in Stickstoffperoxyd nur äusserst geringe Leitfähigkeit besitzen.

Ein Vergleich der gesamten Resultate mit der Theorie von Nernst, welche Proportionalität zwischen der Dielektrizitätskonstante und der dissociierenden Fähigkeit einer Flüssigkeit verlangt, ist nicht möglich, da die Dielektrizitätskonstante von Stickstoffperoxyd nicht gemessen ist. Mit einer Theorie von Brühl, welche verlangt, dass viel Sauerstoff enthaltende Flüssigkeiten stark dissociierend wirken, stehen die Ergebnisse im Widerspruch. *Just.*

---

28. Über feste Lösungen von Pyridin und Piperidin in Benzol von G. Bruni (Gazz. chim. Ital. **28**, I. 1—10. 1898). Die von Paternò an den Gefrierpunkten von Lösungen von Pyridin und Piperidin in Benzol beobachteten Unregelmässigkeiten gaben Veranlassung, zu untersuchen, ob sich dabei feste Lösungen bilden. Gefrierpunktsbestimmungen zeigen das hierfür charakteristische anfängliche Abnehmen und darauffolgende Zunahme der Mol.-Gew. bei steigenden Konzentrationen. Quantitative Messungen wurden nur mit Piperidin ausgeführt, da Pyridin sich schwer direkt bestimmen lässt. Es ergiebt sich ein Gehalt der Krystalle an Piperidin und damit die Bildung fester Lösung. Der Verteilungskoëffizient α zwischen fester und flüssiger Phase hat Werte zwischen 0·09 und 0·16 und zeigt, wie theoretische Überlegungen es verlangen, einen ganz analogen Gang wie die Mol.-Gew., die mit Hilfe von α nach der Beckmannschen Formel korrigierten Mol.-Gew. stimmen gut mit dem theoretischen Wert überein.

Just.

---

29. Über feste Lösungen von Benzol in Phenol von G. Bruni (Gazz. chim. Ital. **18**, I, 1—10. 1898). Lösungen von Phenol in Benzol zeigen, auf den Gefrierpunkt untersucht, ausser der gewöhnlichen Anomalie bei den meisten Hydroxylkörpern noch ein besonderes abweichendes Verhalten. Den Grund dafür vermutete Garelli in der Bildung einer festen Lösung, deren Vorhandensein er experimentell nachwies. Bruni untersuchte nun, ob auch bei Verwendung von Phenol als Lösungsmittel und Benzol als gelösten Stoffes ähnliches zu beobachten ist. Gefrierpunktsbestimmungen zeigen zunächst den bei Bildung fester Lösung charakteristischen Gang; die sich ergebenden Molekulargewichte nehmen mit steigender Konzentration zuerst ab und dann wieder zu. Quantitative Messungen der Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase sind schwer genau auszuführen, da das Benzol nicht direkt, sondern nur als Differenz bestimmt werden kann. Es wird eine Methode unter Zuhilfenahme von Benzil angewendet: die gesamte auskrystallisierende Masse wird abfiltriert und gewogen, dann mit konzentrierter KOH-Lösung behandelt und wieder filtriert. Das auf dem Filter bleibende Benzil wird ge-

wogen und in der Lösung der Gesamtgehalt an Phenol bestimmt. Derartige Messungen machen es unzweifelhaft, dass in der Krystallmasse Benzol enthalten ist. Der Verteilungskoëffizient α des Benzols zwischen der festen und flüssigen Phase ist etwa 0·29. Die Ungenauigkeit der Differenzbestimmungen bringt es mit sich dass α etwas grösser ist, als es die Formel von Beckmann und Stock verlangt, nach der bei Auftreten von fester Lösung die sich ergebenden Molekulargewichte korrigiert werden. Allgemein zeigt sich also, dass ebenso wie feste Lösungen von Phenol in Benzol auch solche von Benzol in Phenol existieren. *Just.*

---

30. **Über das Verhalten von Nitrokörpern in Lösung von Ameisensäure** von G. Bruni und P. Berti (Rend. della R. Accad. dei Lincei Heft 12. 393—400. 1900). Eine Reihe von Versuchen ist angestellt worden, um zwischen den in einer früheren Arbeit (Heft 8) angeführten möglichen Hypothesen zur Erklärung der Dissociation der Nitrokörper in Ameisensäurelösung zu entscheiden. Die Untersuchung von Trinitromesitylen einerseits, andererseits Dinitromesitylen und Trinitro-*p*-xylol ergiebt, dass bei aromatischen Nitrokörpern ein Wasserstoffatom im Benzolkern vorhanden sein muss, damit sie in Ameisensäure dissociiert sind. Die beiden zuletzt genannten Körper wurden nach der Siedepunktsmethode untersucht, da sie bei tiefen Temperaturen in Ameisensäure fast unlöslich sind. Hierbei ergiebt sich die bisher unbekannte Konstante für Ameisensäure aus Untersuchung mit einigen normalen Stoffen zu $K = 34$, wonach die latente Verdampfungswärme 82·28 Kal. ist.

Weiter ist die ganze Gefrierpunktskurve durch Untersuchung verschiedener Mischungen von Ameisensäure und dem stark dissociierten *o*-Nitrochlorbenzol bestimmt worden. Sie zeigt, dass eine Verbindung nicht entsteht; die in der erwähnten Arbeit angeführte Hypothese, die Dissociation durch Auftreten von Additionsprodukten zu erklären, muss also verworfen werden.

Ferner zeigen die Versuche, dass die Zahl der in einem Stoff enthaltenen Nitrogruppen auf den Grad der Dissociation keinen Einfluss hat.

Vorläufig kann also allgemein nur gesagt werden, dass ein Wasserstoffatom im Benzolkern notwendig ist; ob eine Umlagerung in die Isonitrogruppe stattfindet, kann noch nicht entschieden werden. *Just.*

---

31. **Beitrag zur quantitativen Analyse lithiumhaltiger Wässer, Vergleich der spektroskopischen Methode mit anderen mehr gebräuchlichen** von G. Ranzoli (Gazz. Chim. Ital. **31**, Heft I, Teil I. 40—48. 1901). Die spektroskopische Methode von Föhr zur Bestimmung auch sehr geringer Mengen von Lithium ist folgende: Man bestimmt die Konzentration an Lithiumsalz, die eine Vergleichslösung haben muss, damit gerade die Linie $Li_{[\alpha]}$ im Spektroskop sichtbar wird; dann wird bestimmt, wie weit das zu untersuchende Wasser verdünnt werden muss, um die gleiche Erscheinung zu zeigen; hieraus lässt sich der *Li*-Gehalt des Wassers berechnen. Eine Verbesserung der Methode durch Nasini und Anderlini besteht darin, dass, wenn im Wasser *Ca*- und *Na*-Salze enthalten sind, diese auch in gleichen Mengen der Vergleichslösung zugesetzt werden, um dieselbe unter möglichst gleichen Bedingungen wie das Wasser auf *Li* untersuchen zu können. Der Verf. hat Versuche nach diesen spektroskopischen, sowie nach einigen gebräuchlichen Wägungsmethoden angestellt. Die mittleren Fehler sind folgende:

Methode	Mittlerer Fehler in %
Mayer	3·053
Carnot	7·925
Gooch	5·045
Föhr	4·153
Föhr (verbessert)	0·365.

G. Just.

32. Über das Gesetz von Boyle bei sehr niedrigen Drucken. I. von A. Batelli (Nuovo Cimento [5] 1, 5—40, Januar 1901). Zunächst bespricht der Verf. alle die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes bei niederen Drucken betreffenden Arbeiten: Die Messungen von Regnault, Siljeström, van der Waals, Mendelejeff, Amagat, Fuchs, Bohr, Krajewitsch, Melander, Ramsay und Baly. Jedenfalls lässt sich auf Grund dieser Arbeiten die Frage noch nicht endgültig entscheiden, da die benutzten Apparate nicht alle möglichen Fehlerquellen ausschliessen. Der Verf. macht seine eigenen Versuche in einem sehr sorgfältig konstruierten Apparat, und zwar werden teils gläserne Kompressionscylinder, teils solche aus Eisen verwandt, um einen Einfluss des Materials eliminieren zu können. Die Druckmessungen werden mit einem Mikromanometer ausgeführt, das den Druck bis auf $^1/_{1000}$ mm *Hg* zu messen gestattet. Die geringsten verwendeten Drucke betrugen $^2/_{100}$ mm *Hg*. Die Versuche sind mit Luft ausgeführt und zeigen mit beiden Cylindersorten bei Drucken zwischen 2 und 5 mm *Hg* ein Abweichen vom Boyleschen Gesetz. Wird eine gegebene Gasmasse auf kleineres Volum zusammengepresst, wobei der Druck steigt, so nimmt das Produkt pv ab, z. B.:

	p	v	pv	t	$\beta = \frac{(pv)_1}{(pv)_2}$
1.	3·600	1301·950	4987·0200	14·00°	0·9907
2.	6·770	685·908	4643·5980		
1.	0·725	1301·625	943·6782	14·05	0·9932
2.	1·367	685·594	937·2070		
1.	0·018	1301·520	23·4274	14·08	0·9949
2.	0·034	685·499	23·3069		

Bei den Glascylindern zeigt sich noch eine zweite Abweichung bei den Drucken unterhalb $^1/_{10}$ mm *Hg*; diese kann aber auf Versuchsfehlern beruhen. Die Fortsetzung der Versuche mit anderen Gasen folgt. *G. Just.*

Bücherschau.

Die Gesetze der Stereochemie von Alvaro José da Silva Basta. Coimbra, Portugal 1901. Zweite Auflage. 135 S. Coimbra, F. Amado 1901.

Zunächst giebt der Verf. einen ausführlichen Überblick über die Entwickelung der Stereochemie bis zu den heutigen Anschauungen. Im speziellen geht er dann auf die Stereochemie des Kohlenstoffs, besonders die verschiedenen Isomeriefälle, die Racemate etc. ein. Weiter beschäftigt er sich mit der Konstitution und den Strukturformeln des Benzols und wendet sich im letzten Kapitel dem Stickstoff zu. Es ist bemerkenswert, dass in Portugal eine solche Arbeit entstehen konnte, die ein genaues Studium der gesamten in dies Gebiet gehörigen Forschungen erkennen lässt. *G. Just.*

Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie von A. Classen. Erster Band, unter Mitwirkung von H. Cloeren. XX + 940 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1901. Preis geb. M. 20. —.

In dem vorliegenden Werke hat der im analytischen Gebiete wohlberufene Verf. eine Anzahl von Methoden zusammengestellt, deren man sich in der speziellen Analyse bedient, und deren Brauchbarkeit und übereinstimmenden Ergebnisse ihm grossenteils aus eigener Erfahrung, bez. der seines Laboratoriums bekannt war. Es handelt sich also vorwiegend um ein Handbuch für den Gebrauch in der Technik und der analytischen Praxis des Untersuchungslaboratoriums.

Der Inhalt gliedert sich unter die Überschriften Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Kadmium, Zinn, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Germanium, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium, Chrom, Uran, Indium, Thallium, Gallium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Scandium, Yttrium, Thorium, Zirkonium, Beryllium, Niob, Tantal, Titan, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium und Ammonium.

Wie man sieht, sind im Gegensatz zu den Anleitungen, die für die Hand des Anfängers bestimmt sind, auch die seltenen Elemente aufgenommen worden. Es werden bei jedem Metall zuerst die qualitativen Nachweise, dann die quantitativen Messmethoden angegeben. Hieran schliessen sich gegebenenfalls Ausführungen über besondere analytische Aufgaben, wie sie der fragliche Stoff bietet.

Die Darstellung ist ausschliesslich praktisch; auf die allgemeinen Theorien chemischer und analytischer Reaktionen ist nirgends Rücksicht genommen worden. Damit hängt auch die traditionelle Art zusammen, in welcher über die erreichbare Genauigkeit der Bestimmungen nur ganz ungefähre Andeutungen gemacht werden.

In der reichen Fülle des zusammengestellten Materials wird auch der Physikochemiker, namentlich wenn er sich nach Aufgaben für die wissenschaftliche Durcharbeitung bestimmter analytischer Probleme umsieht, vielfältige Anregung finden. Aber ein gewisses Missbehagen kann der Berichterstatter nicht unterdrücken, wenn er die geringe Entwickelung in der rechnerischen Behandlung chemischer Messungen auch an dieser Stelle wieder in die Erscheinung treten sieht. Bei allem Stolz auf die Schärfe ihrer Methoden lassen unsere Analytiker bis auf den heutigen Tag uns vollständig im Unklaren über die Fehlergrenze, innerhalb deren sie auf ihre Zahlen, um eine charakteristische Wendung des alten F. Mohr zu brauchen, nicht nur schwören, sondern auch wetten können. Vergleicht man dies mit der Sorgfalt und Feinheit, mit der nicht nur die Astronomie, sondern auch die Physik die Berechnung ihrer Messungen ausgearbeitet hat, so empfindet man, welches grosse Werk hier noch zu thun ist. Dies kann allerdings nicht mit der Versicherung gethan werden, dass diese oder jene Methode absolut genau sei.

Ein sehr auffallender Mangel in dieser Richtung, die Anwendung abgerundeter Zahlen für die Verbindungsgewichte, findet sich in einem später ausgegebenen Nachtrage verbessert, welcher die Umrechnungsfaktoren nach der Tabelle der Deutschen chemischen Gesellschaft von 1900 enthält. Dadurch, dass den Faktoren die internationalen Atomgewichte ($O = 16{\cdot}00$) zu Grunde gelegt sind, hat der Verf. ein verdienstliches Werk im Sinne der Gewinnung der so sehr erwünschten Einheit in den analytischen Grundwerten gethan. *W. O.*

Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbarer Flüssigkeiten.

Von

Jacob Friedländer.

(Mit 11 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

In seiner Abhandlung über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten berichtet Rothmund[1]) über ein eigentümliches optisches Phänomen, das er bei den von ihm untersuchten Flüssigkeitsgemischen beobachtet hatte. Er schreibt darüber wie folgt:

„Bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeitspaare, und zwar am deutlichsten bei solchen, deren Untersuchung scharf und sicher ausführbar war, bei Phenol, Isobuttersäure, Triäthylamin und Wasser, sowie bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff zeigt sich nach dem Erhitzen über die kritische Lösungstemperatur eine deutliche bläuliche Opalescenz der Flüssigkeit. Dieselbe nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab, lässt sich aber oft 10° und manchmal noch höher über der kritischen Temperatur mit Sicherheit wahrnehmen und verschwindet bei weiterem Erhitzen ganz allmählich, ohne dass es möglich ist, irgend einen bestimmten Punkt anzugeben, bei dem dies eintritt. Wenn die Lösung von einer Temperatur an, bei der sie nicht mehr opalisierte, langsam abgekühlt wurde, so beobachtete ich folgendes: Allmählich, ohne dass man irgend einen Anfangspunkt angeben könnte, zeigte sich ein leichter bläulicher Schleier über die Flüssigkeit gebreitet, der beim Abkühlen immer dichter und deutlicher wurde. Doch verlor dabei die Lösung ihre Durchsichtigkeit nicht, es konnten z. B. durch das Röhrchen die

---

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

Teilstriche des Thermometers mit vollständiger Schärfe gesehen werden. Bei weiterem Abkühlen trat dann, und zwar sehr präzis eine dicke, milchige Trübung auf, und gleich darauf trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Diese sonderbare Opalescenz zeigte sich nur dann, wenn die Konzentration nicht weit von der kritischen entfernt war."

Die Erscheinung ist schon früher von Guthrie[1]) beobachtet worden in den Systemen: Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff und Triäthylamin—Wasser und wird auch angeblich von Alexejew erwähnt.

Sie ist aber keineswegs auf binäre Gemische beschränkt: Schreinemakers[2]) spricht von einer Opalescenz beim ternären Gemisch aus Wasser, Phenol und Anilin:

„Es treten denn auch bei dieser und anderen (Löslichkeits-) Bestimmungen viele Schwierigkeiten auf, so z. B. das Opalisieren der Flüssigkeit, wenn sie bei Abkühlung sich in zwei flüssige Schichten trennt. Dieser Übergang ist in vielen Fällen so wenig scharf, dass man bei diesen hohen Temperaturen vor einigen Graden gar nicht sicher sein kann."

Von Wadell[3]) ist das ternäre Gemisch: Benzol—Wasser—Essigsäure in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse untersucht worden; ich habe in der Arbeit keine Erwähnung der Opalescenz gefunden, und doch zeigt dieses Gemisch in der Nähe des kritischen Punktes der Löslichkeitsisotherme für 25° ein starkes Opalisieren. Die anderen in dieser Zeitschrift publizierten Arbeiten von Schreinemakers, sowie auch die im „Journal of phys. Chemistry" veröffentlichten Abhandlungen über ternäre Gemische habe ich gleichfalls vergeblich durchsucht; die höchst wahrscheinlich aufgetretene Erscheinung ist von den Autoren als eine das Phasengesetz zunächst nicht berührende, bei Seite gelassen worden. Ich glaube dies behaupten zu können, da ich mich überzeugt habe, dass jedes ternäre System, das ich in die Hand nahm, durch Variation der Zusammensetzung und Temperatur zum Opalisieren gebracht werden konnte, wobei aber nur Systeme in Frage kamen, die beschränkte Löslichkeit aufwiesen. Ich erwähne z. B. folgende Gemische: Nitrobenzol—Wasser—Äthylalkohol, Anilin—Wasser—Äthylalkohol, Amylalkohol—Wasser—Äthylalkohol, Benzol—Wasser—Äthylalkohol.

Die Opalescenz wird auch von Ostwald[4]) als eine regelmässige Begleiterscheinung der um den kritischen gelegenen Zustände angesehen.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **18**, 30. 504. 497 (1884).

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 585 (1899).

[3]) Journ. Phys. Chem. **2**. 233 (1898).

[4]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[2], 684.

Sie kann geradezu als ein Mittel dienen zur Auffindung des kritischen Gebietes, wie ich die Gesamtheit von Konzentrationen und Temperaturen nennen will, welche um den kritischen Punkt liegen. Es ist z. B. aus der von Rothmund angegebenen Löslichkeitskurve von Triäthylamin und Wasser nicht ersichtlich, wo die kritische Konzentration zu suchen ist. Die Kurve liegt ziemlich symmetrisch um 50 % Triäthylamin, wir wissen aber, dass bei anderen Gemischen mit unterem kritischen Punkte das Gesetz des geraden Durchmessers nicht gültig ist. Es lässt sich daher vermuten, dass die kritische Konzentration wo anders liegt. Und in der That, stellt man eine 50 %ige Lösung her, so opalisiert sie nicht, es zeigen aber deutliche Opalescenz die um 20 % gelegenen Konzentrationen.

Eine andere Eigentümlichkeit des kritisches Gebietes hat Ostwald[1]) beobachtet — es ist dies eine ziemlich grosse Beständigkeit des Schaumes oberhalb der kritischen Temperatur und eine Unbeständigkeit, sobald der Sättigungspunkt unterschritten ist. Es führte ihn dies auf den Gedanken, dass man beim kritischen Punkte eine erhöhte Zähigkeit zu erwarten habe, und es ergaben auch in der That einige von Herrn Stebutt gemachten Versuche, dass der Temperaturkoëffizient der Durchflusszeit, also auch ungefähr der inneren Reibung einer kritischen Isobuttersäure—Wassermischung mit der Annäherung an die kritische Temperatur stark zunimmt, auf das Drei- bis Fünffache des mittleren Temperaturkoëffizienten, wie er in grösserer Entfernung vom kritischen Punkte auftritt.

Auf Herrn Prof. Ostwalds Veranlassung habe ich die Gesamtheit der Erscheinungen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Es handelte sich zunächst darum, die Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische im kritischen Gebiete nach mehreren Seiten hin zu untersuchen, um so die miteinander direkt funktionell verbundenen Erscheinungen von den anderen zu trennen. Diese erste Orientierung über das Erscheinungsgebiet und so auch Grundlagen zu einer weiteren Ausarbeitung zu liefern, war der Zweck des Nachfolgenden.

Den Abschnitten, welche das eigentliche Thema behandeln, sei ein Kapitel vorgeschaltet über die Genauigkeit, mit welcher der Sättigungspunkt bei Flüssigkeitssystemen bestimmt werden kann.

II. Über Löslichkeitsbestimmungen.

Im Laufe der Untersuchungen kam ich öfters in die Lage, Löslichkeitsbestimmungen auszuführen, denn es stellte sich bald heraus,

[1]) Loc. cit. S. 683.

dass manche wichtige Eigenschaften der Gemische nicht durch die fortlaufende Temperaturskala, sondern durch den Abstand vom jeweiligen Sättigungspunkte bestimmt werden. Die meisten Messungen überhaupt, somit auch Löslichkeitsbestimmungen, habe ich an dem System: Isobuttersäure—Wasser gemacht, welches eine sehr bequem liegende kritische Temperatur aufweist. Ich habe dabei gefunden, dass die Sättigungspunkte mit einer sehr grossen Genauigkeit bestimmt werden können.

Rothmund[1]) berichtet, dass bei seinen Versuchen die Differenz zwischen den Temperaturen der beginnenden Trübung und des Klarwerdens der trüben Flüssigkeit in sehr günstigen Fällen nicht über 0·2° ging (und, ausgenommen zwei Fälle, nicht unter 0·1°, wie ich aus den Tabellen ersehe), in anderen war sie grösser und betrug manchmal mehr als 1°, „doch, sagt er, waren das immer auch die Fälle, in denen die Beobachtung ungenau war, weil die Brechungsindizes beider Flüssigkeiten nicht stark differierten, und demnach das erste Auftreten der Trübung schwer zu erkennen war". Ich glaube, dass auf die Genauigkeit der optischen Methode auch wesentlich andere Umstände von Einfluss sind, denn hätte die erwähnte Differenz zwischen der Temperatur der Trübung und des Klarwerdens nur die von Rothmund angegebene Ursache, so müsste sie gerade im kritischen Gebiete am grössten sein, — es werden ja doch die beiden Phasen in Bezug auf Brechbarkeit, sowie auf andere Eigenschaften immer ähnlicher, je näher man der kritischen Temperatur kommt. Diesen Schluss fand ich aber in den Zahlen von Rothmund durchaus nicht bestätigt. Bildet man die Temperaturdifferenzen für die verschiedenen Paare, so kann man sich überzeugen, dass die Rothmundsche Behauptung nicht allgemein zutrifft. So steigen sie z. B. bis auf 1° bei Furfurol und Wasser, die einen Unterschied von 0·193 für n_D bei 20° zeigen, während sie bei Resorcin und Benzol mit 0·054 Unterschied nur einmal 0·65° erreichen, sonst aber unter 0·6° liegen. Methyläthylketon und Wasser zeigen dieselbe Differenz 0·047 der n_D, wie Hexan und Methylalkohol und doch gehen beim ersteren Paare die beiden in Frage kommenden Temperaturen bis um 3·6° auseinander, während beim letzteren der Unterschied 0·8° nicht überschreitet.

Der Rotmundsche Gedanke ist übrigens schon zum Teil bei Guthrie ausgesprochen. Guthrie[2]) hat bekanntlich das System: Diäthylamin—Wasser bei höheren Temperaturen untersucht und fand eine Löslichkeitskurve mit unterem kritischen Punkte. Ich habe ein Kahlbaumsches

---

[1]) Loc. cit. S. 443. [2]) Loc. cit. S. 499.

Präparat in der kritischen Konzentration nach Guthrie mit Wasser vermischt und bis zum kritischen Punkte in Bezug auf die Dampfphase erhitzt, konnte aber keine Entmischung wahrnehmen. Da fand ich bei näherer Einsicht in die Arbeit von Guthrie folgenden Passus:

„Es ist zu betonen, dass, da der Brechungsexponent von Diäthylamin demjenigen des Wassers näher steht, als der Brechungsindex von Triäthylamin, die Entmischung in diesem Falle nicht in der für das letztere System charakteristischen Form einer milchigen Trübung entsteht. Wären nicht zufällig hineingeratene, auf der Oberfläche der unteren Flüssigkeit schwimmende Stäubchen, so wäre es zuweilen beinahe unmöglich, die beiden Schichten zu unterscheiden.“ Von Opalescenz ist nicht die Rede. Die Wiederholung der Guthrieschen Versuche wäre von grossem Interesse.

Der Sättigungspunkt kann in viel engeren Grenzen eingeschlossen werden, als dies bei Rothmund der Fall ist. Guthrie[1]) schreibt über Triäthylamin und Wasser: „Bei 21·3° tritt unbegrenzte Löslichkeit ein, und dieser Punkt ist gut definiert innerhalb 0·1°“, und weiter engt er die Grenzen noch viel mehr ein: „die (Löslichkeits-)Kurve ist eine fast gerade Linie zwischen 15—50 %. Die Abweichungen sind wahrscheinlich Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, doch sind die letzteren sicherlich nicht durch eine ungenaue Bestimmbarkeit des Punktes der eintretenden und verschwindenden Trübung bedingt, da letzterer deutlich gekennzeichnet ist innerhalb 0·025°“. Sorgt man dafür, dass die Temperatur des Bades sich nur sehr langsam, um etwa 0·01° pro Minute, ändert, so kann man, wenigstens bei Isobuttersäure—Wassergemischen, die in Frage kommende Differenz auf höchstens 0·03° herabdrücken[2]). Dies ist gut und leicht zu erreichen, solange noch eine Spur Opalescenz vorhanden ist — die Trübung erscheint ziemlich plötzlich und ist von milchartigem Aussehen. Anders verhält sich die Sache, wenn man in Konzentrationen kommt, welche um mehr als etwa 10 % nach beiden Seiten von der kritischen entfernt sind; da hat die Trübung einen ganz anderen Charakter, sie sieht aus wie eine Staubwolke, und innerhalb mehrerer Zehntelgrade ist man im Zweifel, ob die Flüssigkeit entmischt ist oder klar. Hier kann der Unterschied der Brechungsexponenten einen entscheidenden Einfluss haben auf die Genauigkeit der Bestimmungen.

In der Umgebung der kritischen Konzentration habe ich beobachtet, dass das Entstehen der Trübung eine, wenn auch auf etwa fünf Se-

---

[1]) Loc. cit. S. 30.

[2]) Vergl. auch H. Pfeiffer, Diese Zeitschr. **9**, **445**. **446** (1892).

kunden beschränkte Zeiterscheinung ist. Erwärmt man z. B. eine kritische Mischung ganz allmählich und schüttelt das Gefäss, so beobachtet man bei einer Entfernung von einigen Hundertstelgraden vom kritischen Punkte, dass die Mischung während der Bewegung durchsichtig wird und stark opalisiert; hört man auf zu schütteln, so wird sie gleich trübe. Nähert man sich aber der Sättigungstemperatur auf 0·01—0·02°, so entmischt sich die klar gewordene Flüssigkeit nicht sofort, sondern erst nach ein paar, manchmal bis fünf Sekunden. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei absteigender Temperatur. Die Erscheinung könnte natürlich auch daher rühren, dass durch die Bewegung kleine Temperatursteigerungen hervorgerufen werden, welche dann Zeit brauchen, um sich zu zerstreuen.

Die Löslichkeitsbestimmungen habe ich in verschiedenen Gefässen und mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen ausgeführt. Bei den in Tabelle 1 verzeichneten Bestimmungen wurde ein schmales Wägegläschen von ca. 10 ccm Inhalt benutzt, in das ein langer Glasstöpsel tief eingeschliffen war. Der Stöpsel war hohl, aber nicht offen; seine untere Grenze wurde durch passendes Eintauchen des Gläschens unter den Wasserspiegel gebracht. Dieses Mittel, eine Kondensation an den aus dem Bade herausragenden Teilen zu vermeiden, habe ich im Laufe der weiteren Untersuchungen in ausgedehntestem Masse angewendet. Die Werte der Tabelle 2 sind den später zu behandelnden kolorimetrischen Versuchen entnommen. Die Flüssigkeitsmengen sind bedeutend grösser als früher, wo sie 3—5 ccm betrugen. Das gesamte ca. 100 ccm betragende Flüssigkeitsquantum wurde einfach im Kolorimetergefäss untersucht. Die Oberfläche ist zwar frei, aber die Konzentrationsänderungen können wegen der grossen Masse keinen nennenswerten Betrag erreichen. In den folgenden Tabellen bedeutet c die Konzentration der Isobuttersäure, t_1 die Temperatur der Entmischung, t_2 die Temperatur des Klarwerdens; t ist die Sättigungstemperatur — das arithmetische Mittel aus den aus je zwei Versuchen abgeleiteten Mittelwerten von t_1 und t_2. Ich gebe das gesamte Beobachtungsmaterial wieder. Die Temperaturen sind am Beckmann-Thermometer abgelesen, das vor der Ablesung jedesmal angeklopft wurde.

Die Zahlen zeigen, dass der Entmischungspunkt immer etwas niedriger liegt, als der Punkt, wo die Lösung homogen wird — eine Unterkühlung um 0·01—0·02° scheint daher möglich zu sein.

Die kritische Temperatur ergiebt sich aus Tabelle 1 zu 3·395, aus Tabelle 2 zu 2·490. Diese Differenz von 0·9° rührt von der verschiedenen Beschaffenheit der Präparate her. Wie alle meine Präpa-

Tabelle 1. Präparat I.

c	t_1	t_2	t	c	t_2	t_1	t
29·92 %	2·945	2·962		41·00 %	3·352	3·370	
	2·945	2·962			3·362	3·379	
	2·945	2·962	2·953		3·357	3·374	3·365
33·32 %	3·317	3·317		44·90 %	3·235	3·260	
	3·307	3·314			3·234	3·257	
	3·312	3·315	3·313		3·234	3·258	3·246
36·16 %	3·380	3·400		49·00 %	2·767	2·770	
	3·400	3·410			2·750	2·778	
	3·390	3·405	3·397		2·758	2·774	2·766
38·60 %	3·385	3·398					
	3·390	3·397					
	3·387	3·397	3·392				

Tabelle 2. Präparat II.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
28·31 %	1·854	1·883		38·29 %	2·450	2·490	
	1·862	1·882			2·478	2·490	
	1·858	1·882	1·870		2·464	2·490	2·477
30·99 %	2·302	2·330		40·69 %	2·401	2·431	
	2·313	2·332			2·400	2·428	
	2·307	2·331	2·319		2·400	2·429	2·414
34·06 %	2·470	2·486		41·30 %	2·388	2·400	
	2·473	2·491			2·400	2·410	
	2·471	2·488	2·479		2·394	2·405	2·400
36·44 %	2·478	2·500		45·37 %	2·192	2·210	
	2·475	2·500			2·190	2·210	
	2·476	2·500	2·488		2·191	2·210	2·200

rate, so wurde auch Isobuttersäure von Kahlbaum bezogen und durch Fraktionierung gereinigt. Präparat I ist reiner als II, da letzteres aus den bereits benutzten Isobuttersäure—Wassergemischen durch Ausschütteln mit Äther und dreimalige Fraktionierung regeneriert worden war. Nun haben die Verunreinigungen oft einen sehr erheblichen Einfluss auf die Lage und Form der Löslichkeitskurve. Schreinemakers[1]) giebt an, dass die kritische Temperatur von Phenol und Wasser um etwa 10° erhöht wird, wenn man statt Wasser eine 1 %ige $NaCl$-Lösung nimmt, was einen Zusatz von 0·64 % $NaCl$ zur kritischen Mischung selbst ausmacht. Es wäre also auch die Verschiebung des kritischen

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 597 (1899).

Punktes beim System: Isobuttersäure—Wasser einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben.

Präparat I war siebenmal destilliert und siedete zwischen 151·9° und 152·7° unter 745 mm, Präparat II unter demselben Druck zwischen 152·7° und 153·4°.

III. Ist der Zustand der Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes zeitlich veränderlich oder nicht?

Es ist klar, dass die Beantwortung dieser Frage von grosser Wichtigkeit ist für das Verständnis der in der Einleitung besprochenen Erscheinungen. Ich habe daher einige Eigenschaften der Isobuttersäure—Wassergemische in Bezug auf eventuelle Nachwirkung untersucht, und zwar: das Volum, die Leitfähigkeit, innere Reibung und Opalescenz.

1. Das Volum.

Ein 36·32 % Isobuttersäure enthaltendes Gemisch, das bei 25·80° seinen Sättigungspunkt hatte, wurde im homogenen Zustande in ein Dilatometer, wie es K. Koelichen [1]) benutzt hatte, gebracht. Sowohl das Dilatometer, als auch die Mischung mussten zu diesem Zweck auf eine Temperatur vorgewärmt werden, welche höher lag als der Sättigungspunkt. Das so beschickte Dilatometer habe ich dann in einen auf 25·96° eingestellten Thermostat eingesenkt und den Stand der sich anfangs zusammenziehenden Flüssigkeit an einer an der Kapillare befestigten Skala abgelesen. Eine Korrektion wegen des herausragenden Fadens war nicht nötig, infolge der niedrigen Temperatur des Bades, als auch der geringen Höhe des Fadens. Das Dilatometervolum betrug 15·30 ccm und ein Teilstrich der Skala 0·0003 ccm. Die kleine Tabelle giebt die seit dem Einsenken des Dilatometers in den Thermostat verstrichene Zeit und den zugehörigen Stand der Flüssigkeit an.

Versuch 1.		Versuch 2.	
5′	267·8	5′	267·8
11′	267·4	10′	267·6
19′	267·4	17′	267·6
44′	267·3	27′	267·5
1h 20′	267·4	20h 50′	267·9
14h 20′	267·7	22h 50′	268·0

Die Schwankungen kommen im Vergleich mit dem Gesamtvolum gar nicht in Betracht. Man muss also sagen: das Volum stellt sich gleichzeitig mit dem Temperaturgleichgewicht ein.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 134 (1900).

2. Das Leitvermögen

habe ich in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Widerstandsgefässe bestimmt. Der Hals des Gefässes und der darin befindliche Stöpsel waren so lang, dass man beim Einsenken in den Thermostat auch den ganzen Dampfraum unter dem Wasserspiegel hatte. Die Form des Gefässes war ähnlich der bei Kohlrausch und Holborn in dem „Leitvermögen der Elektrolyte" S. 15 Fig. 4 aufgezeichneten. Die Mischung war dieselbe, welche ich in 1. angewendet hatte, und auch die Versuchsbedingungen waren dieselben. Die folgende Tabelle enthält die Zeiten nach der Einsenkung in das Bad und die gemessene Leitfähigkeit in reziproken Ohm. Man kann deutlich sehen, dass auch diese Eigenschaft sich auf einen konstanten Wert einstellt, sobald die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat.

Versuch 1.		Versuch 2.	
7′	$2{\cdot}120 . 10^{-3}$	13′	$2{\cdot}119 . 10^{-3}$
15′	2·119	21′	2·117
25′	2·119	1^h 38′	2·117
47′	2·117	4^h 53′	2·116
1^h 33′	2·119	6^h 25′	2·117
		15^h	2·117

3. Innere Reibung.

Auch der Koëffizient der inneren Reibung stellt sich gleichzeitig mit der Umgebungstemperatur ein. Als Mass für den Koëffizienten dient bekanntlich das Produkt (sr) — Dichte mal Ausflusszeit. Da nun das Volum, also auch die Dichte, nach 1. keinen zeitlichen Änderungen unterliegt, so bedeutet eine Konstanz der Ausflusszeit eine Konstanz des Reibungskoëffizienten. Die Bestimmungen habe ich in einem Ostwaldschen Reibungsapparate ausgeführt, und zwar so, dass ich die Flüssigkeiten, d. h. Isobuttersäure und Wasser, im Reibungsgefässe selbst überschichtete, und sie die Temperatur des Bades annehmen liess. Sodann vermischte ich sie, wartete ein paar Minuten ab und bestimmte die Ausflusszeit mehrere Male unmittelbar hintereinander. Die Lösungen zeigten deutliche Opalescenz. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Mischung 1. Sättigungspunkt 25·70°. Beobachtungstemperatur 26·18°. Ausflusszeit	Mischung 2. Sättigungspunkt 25·66°. Beobachtungstemperatur 26·20°. Ausflusszeit
280·8″	278·8″
281·2	279·6
280·4	278·6
279·8	279·0
280·4	279·2

Es ist also in den ersten 25 Minuten kein Gang in den Reibungskoëffizienten zu beobachten. Dass auch später der Reibungskoëffizient sich zeitlich nicht ändert, davon hatte ich immer wieder Beweise bei Gelegenheit der Versuche über seine Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen der Herstellung eines Gemisches und der ersten Bestimmung vergingen in der Regel 25 Minuten, und ich erhielt immer von Anfang an konstante Werte für die Ausflusszeit.

4. Die Opalescenz.

a. Die Methode,

nach der ich gearbeitet habe, war die kolorimetrische, und zwar in einer Form, wie sie von Ostwald angegeben, von Donnan[1]) ausgeführt worden ist. Den speziellen Versuchsbedingungen entsprechend, musste der Apparat dahin abgeändert werden, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem Bade von konstanter Temperatur verweilen könnten.

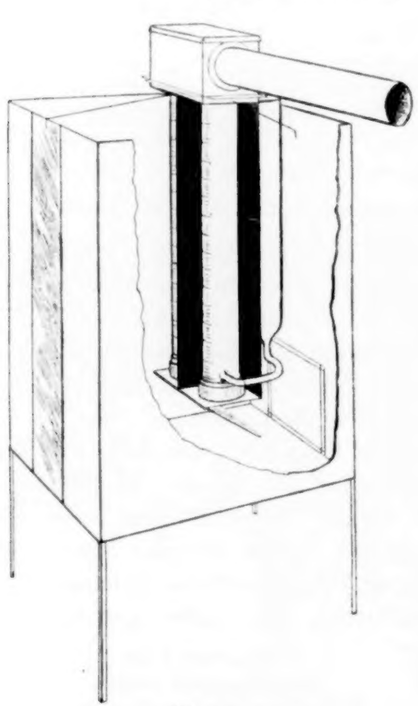


Fig. 1.

Fig. 1 giebt ein Bild der Versuchsanordnung. Die Kolorimetergefässe bestanden aus je zwei 2·8 cm weiten Glasröhren, von denen das eine am unteren Ende mittels geschwärzten Schellack in eine mit Gewinde versehene Messingfassung eingekittet war. Das Gewinde gestattete, an den unteren abgeschliffenen Rand des Glasrohrs eine Glasplatte fest anzudrücken. Eine Spur Vaselin genügte, um das Rohr monatelang wasserdicht zu halten. Dicht oberhalb der Fassung mündete ein etwa fünf mm weites Röhrchen, welches in der Horizontalebene zweimal rechtwinklig und dann vertikal nach oben gebogen das Verbindungsstück bildete zwischen dem soeben beschriebenen eigentlichen Kolori-

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 467 (1896).

meterrohr und dem zweiten von gleichem Durchmesser. Das obere Ende dieser zweiten Röhre wurde mit einem von einem Glasröhrchen durchsetzten Kork luftdicht geschlossen. Ein an das Röhrchen sich anschliessender Gummischlauch, mit Quetschhahn versehen, erlaubte, das Flüssigkeitsniveau im Kolorimeterrohr einfach mit dem Munde bequem zu regulieren. Die beiden, aus solchen Doppelröhren bestehenden Kolorimetergefässe konnten mittels passend angebrachter federnder Halter in einem geschwärzten Kolorimeterstativ befestigt werden, und zwar so, dass dessen dem Lichte zugewendete Wand zwischen den beiden Röhren eines jeden Gefässes zu stehen kam, wie es auch aus der Zeichnung zu ersehen ist. Die beiden vorderen, der Lichtquelle abgewendeten Röhren waren natürlich, wie immer, gleichfalls voneinander abgeschirmt. An das Stativ schloss sich unten, wie bei Donnan, eine unter 45° stehende Mattscheibe an, aus einer Milch- und einer Mattglasplatte bestehend, welche das auf sie fallende Licht diffus, also auch nach oben in die beiden Kolorimeterröhren und die beiden schrägen Spiegel reflektierte. Dem Loch in der Belegung des vorderen Spiegels habe ich die Form einer halben Kreisfläche gegeben, so dass man ein Bild bekam nach der Art der Halbschattenapparate. Eine am Ansatz des Beobachtungsrohres angebrachte Blechscheibe mit kleiner kreisförmiger Öffnung schnitt die Mitte des Gesichtsfeldes aus. Um den Verlust zu kompensieren, welchen das vom hinteren Spiegel reflektierte Licht beim Durchgang durch den vorderen erlitt, brachte ich auf dem Wege der vorderen Strahlen eine Glasplatte an. Die Kolorimeterröhren trugen eine Teilung in Millimetern an der der Lichtquelle abgewendeten Seite. Sie waren beide von drehbaren geschwärzten Blechcylindern umgeben, welche während der Beobachtung das falsche Aussenlicht abblendeten und dann durch Drehung die Teilung enthüllten. Das ganze Stativ samt Röhren stützte sich mittels starker seitlicher Drähte auf den Rändern eines viereckigen Thermostatentopfes, welcher eine Höhe von 32 cm und eine Grundfläche von 22×22 qcm besass. Der Topf war an der Lichtseite mit einem kleinen niedrig angebrachten Fenster versehen zur Beleuchtung der Mattscheibe; an der entgegengesetzten Seite befand sich eine lange, weite, bis zum oberen Rande reichende Glasscheibe, durch welche die Ablesung des Flüssigkeitsstandes geschehen konnte.

Gleich nach den ersten Versuchen stellte es sich heraus, dass die Opalescenz ungemein temperaturempfindlich ist. Es erschien notwendig, die Temperatur innerhalb $1-1\frac{1}{2}$ Hundertstelgrad konstant halten zu können. Ein zwischen die Lichtquelle und den Thermostat geschobener Trog mit parallelen Glaswänden wurde stets von kaltem

Wasser durchflossen und hob die Wirkung der strahlenden Wärme auf. Der Thermostat fasste ca. 15 Liter, es wurde daher durch diese grosse Wassermenge zu schnellen Temperaturänderungen ein Hindernis gesetzt. Endlich habe ich dem Thermoregulator besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es erwies sich zunächst, dass es sehr vorteilhaft ist, statt des Quetschhahns, welcher zur Einregulierung der Sparflamme dient, einen Glashahn mit langem Stiel zu verwenden. Das wegen der Dehnung und des Zusammenbackens von Kautschuk nicht selten vorkommende Ausgehen der Flamme kann dann nicht passieren, und ausserdem lässt sich mittels des langen Stieles die Flamme feiner regulieren. Den Toluolregulator habe ich in der mit einer Schraube versehenen Form angewendet, wie sie neulich von Ostwald[1]) beschrieben worden ist. Es ist nicht gut möglich, die Quecksilberoberfläche dauernd rein zu erhalten — nach einiger Zeit haftet sie am Rande des Gas zuleitenden Röhrchens, und es entstehen dadurch grosse Temperaturschwankungen. Man kann dies vermeiden, indem man mittels der Schraube die Quecksilberkuppe so einstellt, dass sie bei der gewünschten Temperatur der Zuflussöffnung möglichst nahe kommt, ohne sie jedoch abzusperren. Man verengt ausserdem die Öffnung des Zuleitungsröhrchens in genügendem Masse, damit beim Zusammenziehen des Quecksilbers die regulierende Flamme den Thermostat nicht schneller erwärmt, als der Thermoregulator der Erwärmung folgen könnte. Ausser diesen Vorsichtsmassregeln habe ich auch dafür gesorgt, dass die Aussentemperatur nicht allzu grossen Schwankungen unterliege. Ich konnte auf diese Weise die Temperatur stundenlang auf 0·01° konstant halten. Das Wasser wurde durch einen elektrisch betriebenen Rührer beständig gemischt. Ein Stückchen um den Stiel des Rührers gewickelte Watte rotierte mit ihm und hielt das Wasser rein.

Als Lichtquelle benutzte ich den Auerbrenner. Ein innen weiss lackiertes Gehäuse aus Pappe mit einer dem unteren Thermostatenfenster entsprechenden Öffnung umgab die Lampe und das Kühlgefäss und konzentrierte das von der ersteren ausgesandte Licht. Zur Temperaturmessung benutzte ich bei allen kolorimetrischen Versuchen das Beckmann-Thermometer.

b. Die Versuche.

Infolge einer vorzugsweisen Reflexion der kurzwelligen Strahlen erscheinen die im kritischen Gebiete befindlichen Flüssigkeitsgemische

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 216 (1900).

im durchgehenden Lichte rotbraun gefärbt. Ich habe daher nach einem Vergleichsobjekt von gleicher Farbe und konstanter Beschaffenheit gesucht. Bei den im folgenden zu berichtenden Anfangsversuchen waren es mattgeschliffene Platten aus dem sogen. „anaktinischen" Geräteglas. Später habe ich ein richtiges trübes Medium von unveränderlichen Eigenschaften benutzt[1]). In das eine Kolorimeterrohr kamen die Platten, in das andere eine 36·3 %ige Isobuttersäure—Wassermischung. Um den Einfluss des thermischen Mischungseffektes zu verringern, habe ich nicht, wie in 3. die Flüssigkeiten in reinem Zustande überschichtet, sondern die zur Homogenität erwärmte Mischung sich auf etwa 15° abkühlen lassen und in diesem entmischten Zustande in das im Thermostaten befindliche Kolorimetergefäss gebracht. Es bildeten sich zwei Schichten, welche keine Spur von Opalescenz zeigten, auch nachdem sie die ein paar Hundertstelgrade oberhalb der kritischen liegende Temperatur des Bades angenommen hatten.

Nach 20 Minuten wurde die Flüssigkeit durchgemischt und auf mit der Platte gleiche Lichtintensität mehrere Male hintereinander eingestellt. Es ergaben sich folgende Flüssigkeitshöhen in Millimetern:

Sättigungspunkt 2·486 (Beckmann-Thermometer).

Temperatur	Höhen in mm						
2·510	81	81	82	81	82	81	81
2·525	89	90	90	90	91	90	90

Eine jede von den beiden Beobachtungsreihen erforderte eine Zeit von ca. 20 Minuten. Man kann also sagen, dass unter den angegebenen Umständen der Trübungsgrad vom ersten Moment an einen konstanten Wert zeigt.

Aber auch bei längerem Verweilen im Thermostat erweist sich das Gemisch in Bezug auf Intensität des durchgehenden Lichtes zeitlich unveränderlich. Die folgenden Tabellen geben die seit dem Eintauchen der homogenen Lösung verstrichene Zeit an, die Temperatur und die kompensierende Flüssigkeitshöhe als Mittelwert aus je vier Einstellungen:

Versuch 1.			Versuch 2.		
Zeit	Temperatur	Höhe	Zeit	Temperatur	Höhe
20′	2·522	109 mm	17′	2·524	115 mm
15h	2·522	111	1h	2·524	118
23h	2·522	113	19h	2·524	115
42h	2·530	120	48h	2·521	117
43h	2·519	109			

[1]) Näheres hierüber siehe weiter unten Kapitel IV, 2.

Bringt man nach Brücke[1]) etwas alkoholische Kolophoniumlösung in Wasser, so entsteht eine Emulsion von demselben Aussehen wie die opalisierenden Mischungen. Ein solches trübes Medium ist nun zweifellos kein Gleichgewichtssystem; wir wissen ja, dass es allmählich Kolophoniumflocken ausscheidet. Die ersten Stadien der Umwandlung bestehen aus einem Übergang von kleineren zu immer grösseren Tröpfchen. Die Färbung muss daher zeitlich veränderlich sein, und sie ist es auch, denn ohne irgend welche Messapparate kann man leicht beobachten, dass eine solche Suspension schon nach einem halben Tage dunkler ist, als gleich nach der Herstellung, und noch stärker getrübt wird, wenn man die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Erwärmen erhöht. Um einen zahlenmässigen Ausdruck für diese Erscheinung zu erhalten, habe ich, so wie oben, zu verschiedenen Zeiten die Flüssigkeitshöhen bestimmt, welche die gleiche Färbungsintensität zeigten, wie eine konstante Vergleichsplatte. Die Temperaturen variierten zwischen 2·125—2·144° am Beckmann-Thermometer, doch könnten sie mit viel geringerer Genauigkeit gehalten werden, denn die Kolophoniumtrübung ist nicht im entferntesten so temperaturempfindlich, wie die Opalescenz der Mischungen im kritischen Gebiete. Das Wasser, in welches die alkoholische Kolophoniumlösung gethan wurde, war auf die Badtemperatur vorgewärmt.

Der Abfall ist anfangs stark und dann immer schwächer. Das durchgehende Licht nimmt eine immer weisslichere Farbe an, ist aber in den ersten 24 Stunden von derselben rotbraunen Beschaffenheit, wie bei der Trübung in der Nähe des kritischen Punktes.

Versuch 1.		Versuch 2.	
Zeit	Höhe	Zeit	Höhe
7′	78 mm	10′	81 mm
9′	76	45′	77
11′	76	1h 30′	74
14′	76	17h	65
40′	73	41h	64
3h 40′	67	45h	58
5h	65	48h	58
21h	58	66h	57
28h	57	73h	57

Die Kolophoniumsuspension bildet also einen ganz ausgesprochenen Gegensatz zu den im kritischen Gebiete befindlichen Flüssigkeitsgemischen. Der Grad der „falschen inneren Dispersion", wie Stokes die opalisierende Trübung bezeichnet, ist bei ihr zeitlich veränderlich und nicht, wie die kritische Trübung, unabhängig von der Zeit. Die Koagulationserscheinungen haben in letzten Zeiten das Interesse der wissenschaftlichen

[1]) Wiener Sitzungsberichte **9**, 546 (1852).

Welt sehr in Anspruch genommen. Ich glaube, dass das Studium dieser der sichtbaren Koagulation vorausgehenden Trübungszunahme manches Interessante zu Tage fördern würde.

Die Gesamtheit der in diesem Abschnitte behandelten Versuche ist somit dahin zusammenzufassen, dass im kritischen Gebiete der Zustand von Isobuttersäure—Wassergemischen und, wie es wohl höchst wahrscheinlich ist, auch anderer Flüssigkeitssysteme, zeitlichen Änderungen nicht unterliegt, durch die Temperatur und Zusammensetzung eindeutig bestimmt wird und sich mit einer Geschwindigkeit einstellt, welche derjenigen der Ionenreaktionen gleichkommt.

IV. Temperatur- und Konzentrationsfunktion der Eigenschaften binärer und ternärer Flüssigkeitsgemische.

1. Innere Reibung.

Da eine jede der nachfolgenden Versuchsreihen längere Zeit in Anspruch nahm, und auch die Temperatur bei dem System: Phenol—Wasser sehr hoch gehalten werden musste, habe ich den Ostwaldschen Reibungsapparat so modifiziert, dass die Verdampfung möglichst beschränkt wurde. Zu dem Zwecke erhielt der Apparat eine Form, wie sie aus Fig. 2 wohl ohne weiteres verständlich ist. Die mit *a* und *b* bezeichneten Vorschaltgefässe werden mit derselben Flüssigkeit beschickt, welche im Hauptteil *e c d* auf Reibung untersucht wird. Der Apparat wird bei *e* mit einem langen Kork verschlossen und an einem Halter im Thermostat befestigt. Das Wasser wird dem Apparate gegenüber auf ein Niveau gebracht, welches in der Zeichnung mit *w* bezeichnet ist, wodurch der gesamte Dampfraum unter dem Wasserspiegel zu liegen kommt. *f* ist ein Querstäbchen aus Glas, welches das Ganze fester zusammenhält. Der Schutz erwies sich als sehr wirksam, wie es einige Belege zeigen mögen.

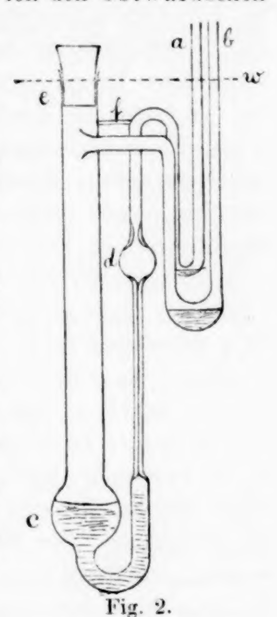


Fig. 2.

Eine 35·97 %ige Phenol—Wassermischung bei 77·75—74·78° gehalten, zeigte folgende Ausflusszeiten:

anfangs	nach 1h	3h	3h 30′	5h
248·1″	247·9″	247·3″	247·8″	248·2″

also einen fast unveränderlichen Wert.

Nach Beendigung einzelner Versuchsreihen bin ich auf die Anfangstemperatur zurückgegangen und bestimmte nochmals die Ausflusszeit. Die Änderungen, welche eingetreten waren, während der Apparat im Bade 9—10 Stunden verweilt hatte, waren, wie es die kleine Tabelle beweist, sehr gering. Es bedeutet c die Konzentration, t die Temperatur, τ_1 die Ausflusszeit am Anfang, τ_2 am Ende der Versuche.

Phenol — Wasser.

c	t	τ_1	τ_2
12·04 °/₀	50·27 °	225·3″	224·9″
36·13	66·17 °	337·7	336·9
65·04	43·04 °	626·6	627·5

Isobuttersäure — Wasser.

c	t	τ_1	τ_2
19·99 °/₀	17·88 °	621·1″	620·0″
38·60	25·92	906·1	905·0
59·93	20·99	1094·2	1093·7

Eine Isobuttersäure—Wassermischung, welche anfangs 38·60 °/₀ Isobuttersäure enthielt, zeigte, nachdem sie ca. 10 Stunden, wovon 4 Stunden bei 35—42° im Thermostat gestanden hatte, einen Gehalt von 38·49 °/₀. Die Empfindlichkeit der Reibungskoëffizienten gegen Konzentrationsänderungen ist am grössten in der Nähe der Sättigungspunkte, da aber die Versuche in aufsteigender Temperaturfolge gemacht wurden, so gehen Konzentrationsempfindlichkeit und Konzentrationsänderungen in entgegengesetzten Richtungen. Es kann also die kleine Verschiebung der Zusammensetzung um 0·11 °/₀ von keinem Einfluss sein auf die Genauigkeit der Versuchsergebnisse.

Die auf Wasser von 4° bezogenen Dichten wurden in einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer bestimmt, welches die Marke auf dem aufsteigenden Teile der Kapillare trug in der Höhe der oberen Rundung des weiteren Glaskörpers. So konnte man ein Herausragen der Flüssigkeit in der Kapillare über das Wasserniveau und somit ein unerwünschtes Entmischen vermeiden. Das Pyknometer wurde mit der durch Erwärmen homogen gemachten Flüssigkeit beschickt, was bei Phenolmischungen sehr rasch geschehen musste, und schnell im Thermostat aufgehängt. Zur Wägung musste das Pyknometer herausgenommen werden, die Flüssigkeit entmischte sich, konnte aber nach geschehener Wägung durch vorsichtiges Erwärmen und Nachregulieren des Standes in der unten mündenden Kapillare zur Ausfüllung des Glaskörpers gebracht werden, wonach eine Drehung über freier Flamme um die Kapillarenden als Axen den Inhalt homogen machte dank eines im Pyknometer befindlichen, in Glas eingeschmolzenen Metallstäbchens.

Der Reibungsapparat wurde immer passend vorgewärmt und gleichfalls mit der im homogenen Zustande befindlichen Flüssigkeit beschickt.

Um das lästige Heraus- und Hineinpipettieren des Quecksilbers bei Temperaturänderungen zu vermeiden, habe ich am Ostwaldschen Toluolregulator ein nach oben gebogenes Seitenrohr angebracht mit Glashahn und einer darüber befindlichen Kugel, in welcher der Überschuss an Quecksilber aufgespeichert werden konnte.

Es ist schon von Schenck[1]) auseinandergesetzt worden, dass als Mass des Reibungskoëffizienten das Produkt: Dichte × Ausflusszeit auch dann gilt, wenn man bei veränderlichen Temperaturen arbeitet, indem sich die Einflüsse wegen der Wärmeausdehnung der Kapillare gegenseitig aufheben. Die durch Ausdehnung der Flüssigkeit entstehende Änderung der treibenden Niveaudifferenz kommt nicht in Betracht.

Der relative Reibungskoëffizient wird dann erhalten, indem man das Verhältnis der Reibungsprodukte $s\tau$ (Dichte × Ausflusszeit) für die zu untersuchende Flüssigkeit und eine Normalflüssigkeit von festgesetzter Temperatur bildet. Man bezieht gewöhnlich die Reibungskoëffizienten auf Wasser von 0°, da es aber nicht leicht ist, diese Temperatur genau zu erhalten[2]), so bringt man in den Zahlenwert der relativen Reibung einen übermässigen Fehler hinein. Ich habe daher vorgezogen, die Reibungskoëffizienten meiner Lösungen auf eine besser definierte Einheit zu beziehen, und zwar, wie es bereits Reyher[3]) gethan hat, auf Wasser von 25°. Hierdurch ist das Reibungsprodukt $(s\tau)_{25^0}$ für Wasser auf etwa 0·15 % definiert. Anders verhält es sich mit dem Reibungsprodukte für die untersuchten Gemische. Wie es im folgenden gezeigt wird, besitzen sie im kritischen Gebiete Temperaturkoëffizienten, welche bis zu 34 % betragen können. Wegen der ca. 0·02° betragenden Temperaturschwankungen ist daher der relative Reibungskoëffizient bei Isobuttersäure—Wassergemischen in der Nähe des kritischen Punktes nur auf 0·7—0·8 % genau bestimmt. Bei Gemischen aus Phenol und Wasser muss die Temperatur sehr hoch gehalten werden und unterliegt daher grösseren Schwankungen. Der Fehler erhöht sich infolgedessen auf 1·0—1·2 %, er sinkt aber rasch hier, sowohl wie bei Isobuttersäure—Wassergemischen, wenn man sich aus der nächsten Umgebung des kritischen Punktes entfernt, und ergiebt sich im weiteren Verlaufe der Reibungstemperaturkurven zu etwa 0·6 % bei Phenol- und 0·4 % bei Isobuttersäuregemischen. Das ternäre Gemisch Benzol—

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 167 (1898).

[2]) Vgl. auch Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 288 (1887).

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 746 (1888).

Wasser—Essigsäure habe ich als einen Orientierungsversuch betrachtet, ob auch hier die Umgebung des kritischen Punktes Besonderheiten zeigt. Die Zahlen haben einen mehr qualitativen Charakter und sind wohl nur auf 1·5—2·0 % genau.

Die Zeit habe ich mittels eines Chronometers mit Sekundenzeiger gemessen, wie es in Ostwalds „Hand- und Hilfsbuch" S. 195 beschrieben ist.

Die Versuche.

Isobuttersäure—Wasser.

Um mit möglichst reiner Isobuttersäure zu arbeiten, habe ich das Präparat siebenmal mittels eines Hempelschen Dephlegmators fraktioniert, es ist mir aber nicht gelungen, einen völlig konstant siedenden Anteil zu erhalten. Das Resultat waren zwei grosse Fraktionen, die zwischen 151·9°—152·4° und 152·4°—152·7° übergegangen waren. Sie erwiesen sich sowohl in Bezug auf Reibung, wie auch auf Dichte von gleicher Beschaffenheit, ich habe sie daher vermischt und das so innerhalb 0·8° übergegangene Präparat I zu den Bestimmungen der inneren Reibung, der Ausdehnungskoëffizienten, Leitfähigkeit und Brechungsexponenten verwendet. Die Mischungen wurden synthetisch hergestellt und vor jeder Versuchsreihe der Sättigungspunkt im Reibungsapparate selbst bestimmt. Die kritische Temperatur ist 25·80°, die kritische Konzentration — 38·60 %.

In den folgenden Tabellen bedeutet t die Temperatur (korrigiert), τ die Ausflusszeit in Sekunden, s die Dichte auf Wasser von 4° als Einheit bezogen, η den relativen Reibungskoëffizient, bezogen auf Wasser von 25°. Das als Masseinheit dienende Produkt $(s\tau)_{25^0}$ für Wasser ist für alle Konzentrationen ausser der kritischen gleich 294·0. Für die kritische Zusammensetzung ist es wegen etwas verschobener Lage des Apparates gleich 292·5. Auf den Wert der relativen Reibungskoëffizienten kann diese Änderung gar keinen Einfluss haben, denn es kommt ja nur darauf an, dass die Messungen am Gemisch und an der Normalflüssigkeit bei derselben Lage des Apparates ausgeführt seien, und das waren sie auch.

Tabelle 1.

19·99 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 17·61°.

t	τ	s	η	η ber.
17·88°	621·1"	1·0036	2·120	2·133
18·48	609·4	1·0034	2·080	2·089
20·08	581·3	1·0027	1·983	1·983

t	τ	s	η	$\eta_{ber.}$
24·96	507·0	1·0004	1·725	1·716
32·97	414·6	0·9964	1·405	1·405
42·32	336·1	0·9912	1·133	1·159

$$\eta = \frac{1}{a + bt}; \; a = 0{\cdot}1812; \; b = 0{\cdot}01609.$$

Tabelle 2.

24·25 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 23·00°.

23·18°	607·3″	1·0002	2·066	2·075
23·73	596·4	0·9999	2·028	2·035
24·67	579·5	0·9994	1·970	1·970
27·89	529·7	0·9977	1·798	1·776
33·99	452·7	0·9945	1·531	1·531
42·15	375·0	0·9898	1·262	1·236

$a = 0{\cdot}0821$; $b = 0{\cdot}01725$.

Tabelle 3.

33·32 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·74°.

25·82°	767·4″	0·9956	2·599	2·476
26·37	738·1	0·9953	2·498	2·433
27·47	698·5	0·9947	2·363	2·341
30·47	628·5	0·9930	2·123	2·123
35·50	545·1	0·9900	1·836	1·836
42·26	460·2	0·9858	1·543	1·553

$a = 0{\cdot}0246$; $b = 0{\cdot}01465$.

Tabelle 4.

36·30 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·80°.

25·94°	849·9″	0·9944	2·875
26·51	793·7	0·9941	2·684
27·59	747·1	0·9935	2·525
30·54	667·8	0·9918	2·253
35·52	576·7	0·9888	1·939
42·33	485·1	0·9843	1·624

Tabelle 5.

38·60 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·80°.

25·92°	906·1″	0·9937	3·078
26·50	829·0	0·9933	2·815
27·75	769·5	0·9926	2·611
30·36	696·1	0·9910	2·358
35·36	600·0	0·9880	2·026
42·62	496·8	0·9833	1·670

Tabelle 6.

41·00 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·77°.

t	τ	s	η	η ber.
25·87°	943·3″	0·9927	3·179	
26·39	867·6	0·9924	2·928	
27·47	813·3	0·9917	2·743	
30·45	723·5	0·9899	2·436	
35·46	622·7	0·9867	2·090	
42·20	523·2	0·9822	1·748	

Tabelle 7.

49·00 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·14°.

t	τ	s	η	η ber.
25·28°	947·4″	0·9897	3·189	3·141
25·77	923·6	0·9894	3·108	3·083
26·87	881·2	0·9887	2·963	2·963
30·78	773·9	0·9861	2·596	2·601
35·91	671·0	0·9825	2·242	2·242
42·29	571·4	0·9779	1·900	1·914

$a = 0·0153$; $b = 0·01199$.

Tabelle 8.

59·93 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 20·87°.

t	τ	s	η	η ber.
20·99°	1094·2″	0·9879	3·677	3·668
21·49	1071·2	0·9875	3·598	3·605
22·50	1037·4	0·9867	3·482	3·482
26·46	922·5	0·9838	3·087	3·073
33·41	765·1	0·9786	2·547	2·547
42·32	618·9	0·9715	2·045	2·089

$a = 0·0698$; $b = 0·00966$.

Tabelle 9.

Isobuttersäure.

t	τ	s	η	η ber.
14·66°	494·2″	0·9535	1·602	1·626
20·13	453·9	0·9480	1·464	1·471
25·97	416·5	0·9421	1·335	1·335
32·28	381·9	0·9357	1·215	1·214
38·23	353·6	0·9297	1·118	1·118
45·11	325·0	0·9228	1·020	1·024

$a = 0·4411$; $b = 0·01186$.

Tabelle 10.

Wasser.

t	τ	s	η	η ber.
14·12°	385·6″	0·9993	1·3117	1·3178
20·12	331·2	0·9982	1·1245	1·1245
25·90	288·8	0·9969	0·9792	0·9796

t	τ	s	η	η ber.
31·83	254·5	0·9952	0·8616	0·8610
37·77	226·3	0·9932	0·7645	0·7645
45·08	198·3	0·9904	0·6680	0·6684

$$\eta = \frac{1}{a + bt + ct^2}; \quad a = 0{\cdot}47339; \; b = 0{\cdot}019044; \; c = 0{\cdot}00008082.$$

Einen Überblick über die Gesamtheit der Versuche giebt Fig. 3. Die Kurven werden immer steiler, je mehr man sich dem kritischen Gebiete nähert; entfernt man sich aus dem kritischen Gebiete sowohl durch Konzentrations- wie durch Temperaturänderungen, so verflachen sich die Reibungstemperaturkurven in immer höherem Masse. Um einen zahlenmässigen Ausdruck dieses Verhaltens zu bekommen, müsste man Interpolationsformeln auffinden, welche sich den gefundenen Werten innerhalb der Versuchsfehler anpassen. Ich habe aber vergeblich nach einer Formel gesucht, selbst mit fünf Konstanten, die geeignet wäre für die Darstellung des Gesamtverlaufs der um die kritische liegenden, stark ansteigenden Kurven.

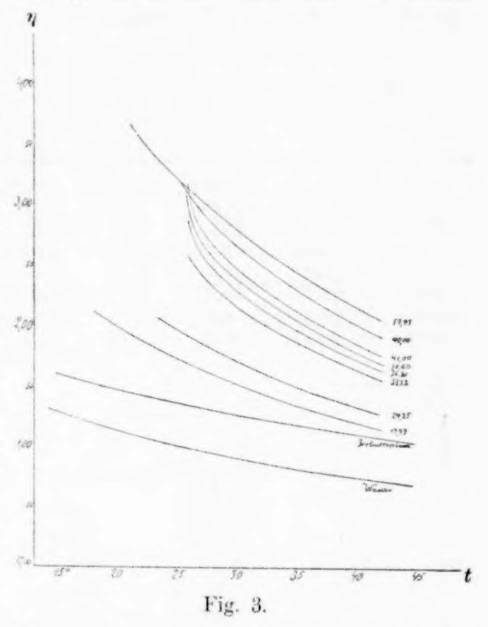


Fig. 3.

Für die geringen und hohen Konzentrationen kann man sich, wenn man Abweichungen von 0·5 bis 1 %, stellenweise auch bis 3 % mit in den Kauf nimmt, der O. E. Meyerschen Formel $\eta = \frac{1}{a + bt}$ bedienen; probiert man sie aber, auf die kritische und benachbarte Konzentrationen anzuwenden, so steigen die Differenzen gerade in der Nähe der Sättigungspunkte bis auf 6 %, die nach der Gleichung gezeichnete Kurve ist ganz abgeflacht, und von der charakteristischen starken Änderung des Differentialquotienten $\frac{d\eta}{dt}$ ist nichts mehr zu sehen. Ich habe daher die Temperaturkoëffizienten ermittelt, indem ich zu den Kurven Tangenten zog, und nur für die drei äussersten Konzentrationen: 19·99 %; 24·25 % und 59·93 % berechnete ich deren Werte mittels der Formel. Schon bei

33·32 % einerseits und 49·00 % andererseits sind die Abweichungen der berechneten Temperaturkoëffizienten von den graphisch ermittelten so gross, dass sie bei weitem die Fehler der graphischen Methode überschreiten.

Die folgende Tabelle zeigt nun, wie sich die prozentische Abnahme der Reibungskoëffizienten pro Grad $\frac{d\eta}{\eta dt}\cdot 100$ ändert bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturabständen von den entsprechenden Sättigungspunkten.

Tabelle 11.

c	Sättigungs-punkt	Abstände von den Sättigungspunkten						
		0·15°	0·50°	1·00°	2·50°	5·00°	10·00°	
19·99%	17·61°	3·45%	3·40%	3·35%	3·20%	2·95%	2·57%	Prozentische Temperaturkoëffizienten
24·25	23·00	3·58	3·54	3·48	3·30	3·05	2·65	
33·32	25·74	10·1	6·9	5·3	4·0	3·1	2·6	
36·30	25·80	19·4	9·6	6·5	4·1	3·2	2·8	
38·60	25·80	34·3	11·6	7·0	4·4	3·4	3·0	
41·00	25·77	26·1	9·6	6·4	4·2	3·4	2·7	
49·00	25·14	6·0	4·9	4·1	3·7	3·1	2·7	
59·93	20·87	3·54	3·50	3·44	3·27	3·02	2·62	

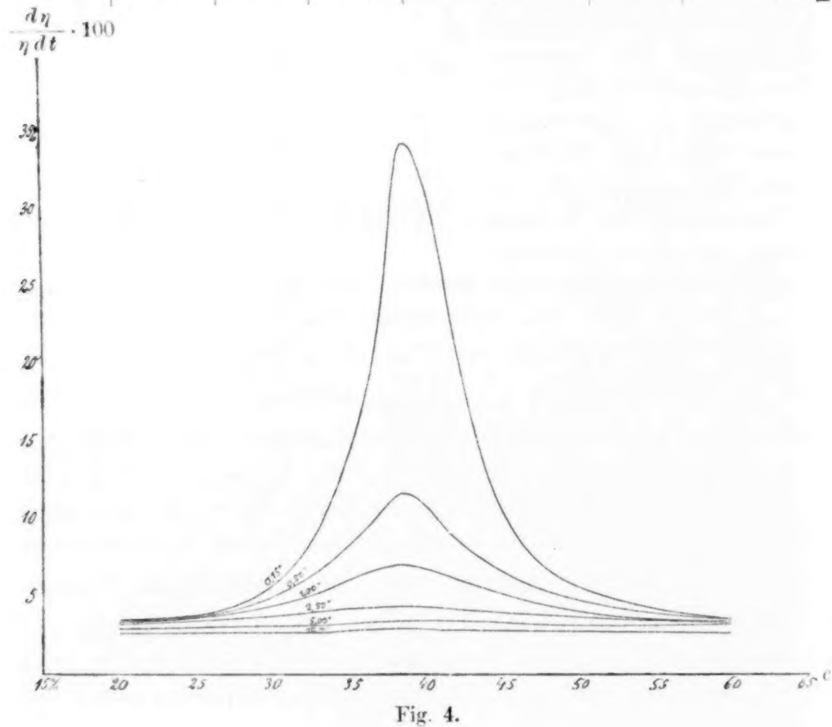


Fig. 4.

Wie leicht zu ersehen, weist die kritische Konzentration ein Maximum auf, welches sich mit steigendem Abstande von den Sättigungspunkten schnell abflacht und zuletzt fast verschwindet — die Reibungstemperaturen werden parallel. Fig. 4 zeigt dies sehr anschaulich. Als Abscissen sind Konzentrationen aufgetragen, als Ordinaten die relativen Temperaturkoëffizienten der inneren Reibung bei konstanten, auf den Kurven verzeichneten Abständen von den Sättigungspunkten.

Phenol—Wasser.

Das Präparat war synthetisches Phenol von Kahlbaum. Es wurde fraktioniert und zeigte einen Schmelzpunkt von 40·8°. Nach beendeten Versuchen schmolz es bei 40·25 und enthielt 99·28% Phenol. Die Zusammensetzung der Lösungen wurden mittels der bekannten jodometrischen Methode analytisch bestimmt. In den Tabellen haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie früher. Die im Reibungsapparate selbst bestimmten Sättigungspunkte sind, weil keine besonderen Vorsichtsmassregeln zur Erreichung sehr langsamer Temperaturänderungen angewendet worden sind, auf 0·10—0·15° genau. Die kritische Temperatur ist 66·06°, die kritische Konzentration 35·20%.

Tabelle 12.

9·54% Phenol. Sättigungspunkt 38·49°.

t	τ	s	η	η ber.
38·71°	264·5″	0·9997	0·910	0·896
39·28	261·3	0·9995	0·899	0·899
40·86	252·8	0·9987	0·866	0·856
45·91	230·0	0·9964	0·789	0·773
52·99	202·5	0·9927	0·692	0·692
62·93	172·9	0·9870	0·588	0·587
80·01	136·8	0·9764	0·460	0·473

$$\eta = \frac{1}{a + bt}; \; a = 0{\cdot}1772; \; b = 0{\cdot}02424.$$

Tabelle 13.

12·04% Phenol. Sättigungspunkt 50·02°.

t	τ	s	η	η ber.
50·27°	225·5″	0·9955	0·773	0·773
50·90	222·6	0·9951	0·762	0·763
52·00	218·1	0·9946	0·747	0·747
56·03	203·1	0·9924	0·694	0·693
62·25	183·3	0·9887	0·624	0·624
69·62	164·1	0·9841	0·556	0·558
79·88	142·9	0·9775	0·481	0·486

$a = 0{\cdot}0000$; $b = 0{\cdot}02575$.

Tabelle 14.

24·17 °/₀ Phenol. Sättigungspunkt 65·07°.

t	τ	s	η	η ber.
65·22°	239·9''	0·9925	0·820	0·816
65·78	236·0	0·9922	0·806	0·806
66·84	230·3	0·9914	0·786	0·787
69·68	215·7	0·9894	0·735	0·740
73·68	201·3	0·9865	0·684	0·684
80·16	180·7	0·9818	0·611	0·608

$a = -0{\cdot}6011;\ b = 0{\cdot}02801.$

Tabelle 15.

30·93 °/₀ Phenol. Sättigungspunkt 66·06°.

t	τ	s	η	η ber.
66·18°	298·7''	0·9951	1·024	
66·75	283·5	0·9947	0·971	
67·76	271·2	0·9939	0·928	
70·77	248·7	0·9916	0·849	
74·79	228·9	0·9888	0·779	
80·19	206·5	0·9847	0·700	

Tabelle 16.

36·13 °/₀ Phenol. Sättigungspunkt 65·97°.

t	τ	s	η	η ber.
66·17°	337·3''	0·9976	1·159	1·100
66·74	314·2	0·9972	1·079	1·079
67·89	295·8	0·9963	1·015	1·039
70·77	271·0	0·9943	0·928	0·950
75·06	247·2	0·9909	0·843	0·843
79·96	225·6	0·9872	0·767	0·747

$a = -1{\cdot}1540;\ b = 0{\cdot}03118.$

Tabelle 17.

40·46 °/₀ Phenol. Sättigungspunkt 65·91°.

t	τ	s	η	η ber.
66·11°	336·6''	0·9995	1·159	
66·77	325·4	0·9990	1·119	
67·82	312·9	0·9982	1·076	
70·78	288·5	0·9960	0·989	
74·86	264·7	0·9929	0·905	
80·07	240·5	0·9887	0·819	

Tabelle 18.

45·90 °/₀ Phenol. Sättigungspunkt 65·27°.

t	τ	s	η	η ber.
65·46°	342·5''	1·0023	1·182	1·175
66·07	335·4	1·0018	1·157	1·157
67·08	325·9	1·0012	1·124	1·128
70·28	302·2	0·9985	1·039	1·045
75·45	272·4	0·9953	0·934	0·934
80·17	252·4	0·9907	0·861	0·851

$a = -0{\cdot}5895;\ b = 0{\cdot}02200.$

Tabelle 19.

65·04 % Phenol. Sättigungspunkt 42·86°.

t	τ	s	η	η ber.
43·01°	626·5″	1·0299	2·222	2·233
43·51	619·1	1·0296	2·195	2·204
44·71	601·8	1·0286	2·132	2·132
49·47	537·9	1·0250	1·898	1·889
56·61	459·7	1·0192	1·613	1·613
66·87	375·0	1·0108	1·305	1·335
80·07	298·9	0·9996	1·029	1·090

$a = -0·0983$; $b = 0·01269$.

Tabelle 20.

Phenol 99·28 %.

t	τ	s	η	η ber.
40·63°	1460″	1·0580	5·319	5·872
50·29	1062	1·0497	3·839	3·839
60·48	800	1·0400	2·865	2·812
70·61	625	1·0321	2·221	2·221
80·62	508	1·0233	1·788	1·840

$a = -0·2090$; $b = 0·009336$.

Tabelle 21.

Wasser.

t	τ	s	η	η ber.
35·29°	234·7″	0·9941	0·8015	0·8025
45·34	195·2	0·9902	0·6656	0·6653
55·23	166·3	0·9857	0·5645	0·5644
65·28	143·7	0·9806	0·4852	0·4852
75·28	126·3	0·9748	0·4239	0·4228
83·61	114·9	0·9697	0·3837	0·3801

$\eta = \frac{1}{a + bt + ct^2}$; $a = 0·47339$; $b = 0·019044$; $c = 0·00008082$.

Fig. 5 zeigt, dass der Habitus der Reibungskurven derselbe ist, wie beim System: Isobuttersäure—Wasser.

Die prozentischen Temperaturkoëffizienten habe ich hier berechnet für 9·54 %, 12·04 %, 24·17 %, 45·00 % und 65·04 % Phenol, graphisch gefunden für 30·93 %, 36·13 % und 40·46 %. Die Zahlen weisen dieselben Eigentümlichkeiten auf, wie bei Isobuttersäure—Wassergemischen, nur ergiebt hier die Rechnung gegen beide Konzentrationsenden, bei 12·04 % und 45·00 % kleine Minima; ob sie reell sind — ist ungewiss — graphisch habe ich sie nicht gefunden, das kann aber an Fehlern der Methode liegen. Jedenfalls sind diese Minima von ganz untergeordneter Grösse und haben mit dem starken Ansteigen der Temperaturkoëffizienten im kritischen Gebiete nichts zu thun.

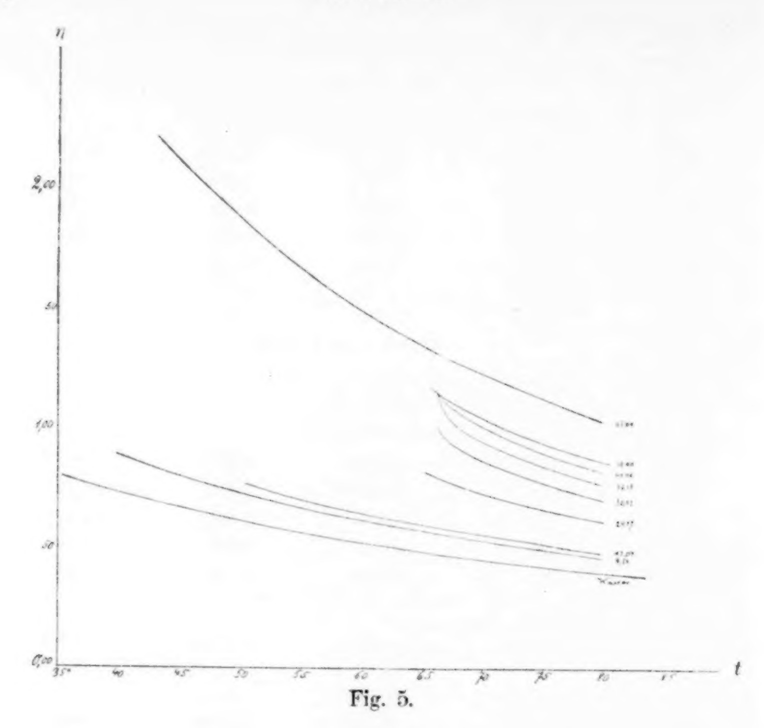


Fig. 5.

Tabelle 22.

c	Sättigungs-punkt	Abstände von den Sättigungspunkten						
		0·20°	0·50°	1·00°	2·50°	5·00°	10·00°	
9·54%	38·49°	2·17%	2·16%	2·14%	2·07%	1·97%	1·79%	Prozentische Temperaturkoëffizienten
12·04	50·02	1·99	1·98	1·96	1·90	1·82	1·67	
24·17	65·07	2·28	2·27	2·24	2·17	2·06	1·87	
30·93	66·06	12·4	8·8	5·0	3·1	2·4	2·0	
36·13	65·97	21·5	10·9	6·5	3·5	2·6	1·9	
40·46	65·91	5·7	5·1	4·5	3·3	2·4	2·0	
45·00	65·27	2·54	2·52	2·49	2·40	2·27	2·04	
65·04	42·86	2·83	2·81	2·77	2·76	2·49	2·22	

Die nach der Tabelle 22 gezeichneten Kurven liegen, wie Fig. 6 zeigt, genau so, wie im System Isobuttersäure—Wasser (Fig. 4), symmetrisch um die kritische Konzentration.

Ternäres System: Benzol—Wasser—Essigsäure.

Das auffallende Verhalten der binären Gemische im kritischen Gebiete legte den Gedanken nahe, nachzusehen, ob die Umgebung des kritischen Punktes, wie ihn ternäre Flüssigkeitssysteme bei konstanter

Temperatur aufweisen, gleichfalls durch besondere Eigenschaften gekennzeichnet ist.

Ich habe das System: Benzol—Wasser—Essigsäure gewählt, dessen Löslichkeitsverhältnisse von Wadell[1]) untersucht worden sind. Von der kritischen Zusammensetzung ausgehend, bin ich nach vier Richtungen gegangen: normal zur Löslichkeitskurve, tangential nach beiden Seiten und längs der Verbindungslinie mit „100 % Essigsäure" im Dreiecksdiagramm nach W. Gibbs[2]). Ein paar Ergänzungspunkte dienten zur Vervollständigung der Raumfläche. Die Mischungen habe ich synthetisch hergestellt, indem ich die Essigsäure vor den Wägungen analysierte und den Wassergehalt in Rechnung zog.

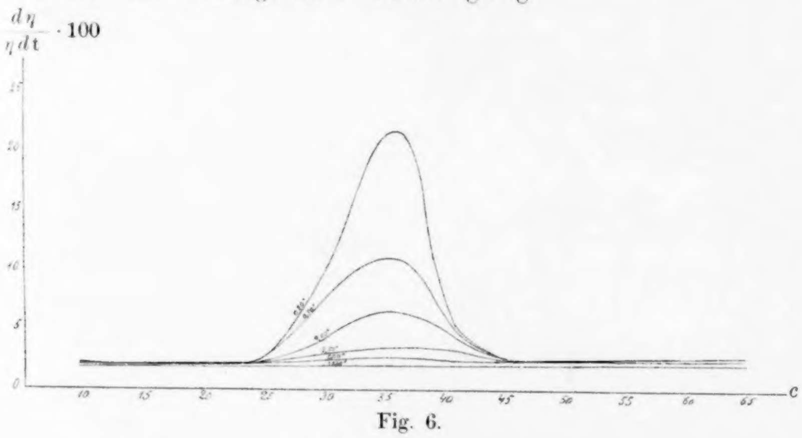


Fig. 6.

Der Sättigungspunkt des kritischen Gemisches ist 24·50°, seine Zusammensetzung ist folgende: 7·71 % Wasser, 40·31 % Benzol, 51·98 % Essigsäure. Die Versuchstemperatur war 24·65°, das Produkt $(s\tau)_{25^0}$ für Wasser betrug 293·1. In den Tabellen bezieht sich c_1 auf den Gehalt an Wasser, c_2 — an Benzol, c_3 — an Essigsäure.

Tabelle 23.

Verbindungslinie: Kritischer Punkt und 100 % Essigsäure.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
7·71 %	40·31 %	51·98 %	0·9673	478·7″	1·580
7·63	39·88	52·48	0·9681	422·1	1·394
7·31	38·15	54·53	0·9710	396·9	1·315
6·43	33·43	60·14	0·9796	384·7	1·287
4·80	24·69	70·51	0·9955	383·3	1·302
0·15	—	99·85	1·0454	368·2	1·313

[1]) Loc. cit. [2]) Thermodynamische Studien; auch Roozeboom, Diese Zeitschrift **15**, 147 (1894); Fig. 3.

Tabelle 24.

Normale.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
7·71%	40·31%	51·98%	0·9673	478·7″	1·580
6·63	40·67	52·70	0·9653	377·1	1·242
5·01	41·02	53·97	0·9632	338·8	1·112
2·53	41·81	55·66	0·9587	288·7	0·944
0·11	42·40	57·49	0·9532	238·5	0·776

Tabelle 25.

Tangente nach der Kante: Essigsäure — Benzol gerichtet.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
7·71%	40·31%	51·98%	0·9673	478·7″	1·580
7·03	42·01	50·97	0·9633	404·7	1·330
6·11	45·00	48·89	0·9570	369·9	1·208
4·00	52·97	43·03	0·9412	303·3	0·974
0·06	67·30	32·64	0·9137	220·1	0·686

Tabelle 26.

Tangente nach der Kante: Essigsäure — Wasser gerichtet.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
7·71%	40·31%	51·98%	0·9673	478·7″	1·580
8·02	39·01	52·97	0·9697	453·9	1·502
8·92	34·65	56·43	0·9788	443·1	1·480
12·26	22·99	64·75	1·0050	515·7	1·769
18·51	—	81·49	1·0403	731·0	2·595

Tabelle 27.

Essigsäure — Wasser.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
0·15%		99·85%	1·0454	368·2″	1·313
18·51		81·49	1·0403	731·0	2·595
40·40		59·60	1·0594	650·7	2·352
100·00		—	0·9972	296·0	1·007

Tabelle 28.

Essigsäure — Benzol.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
0·15%	—	99·85%	1·0454	368·2″	1·313
0·11	42·40	57·49	0·9532	238·5	0·776
0·06	67·30	32·64	0·9137	220·1	0·686
—	100·00	—	0·8733	227·4	0·678

Tabelle 29.

Drei Ergänzungspunkte.

c_1	c_2	c_3	s	τ	η
20·90%	12·81%	66·29%	1·0312	629·5″	2·215
24·43	4·59	70·08	1·0520	688·5	2·471
41·56	2·60	55·86	1·0521	632·9	2·272

Errichtet man auf dem Dreiecksdiagramm in jedem der Punkte, welche in den Tabellen durch c_1, c_2 und c_3 definiert sind, eine der Reibungskonstante proportionale senkrechte Linie, so erhält man eine Anzahl Schnitte, welche man zu einer stetigen Raumfläche ergänzen kann. Fig. 7 zeigt, wie diese Fläche aussieht. Es fällt vor allem auf, dass sich im kritischen Gebiete ein Hügel gebildet hat, von dem aus die Reibungskoëffizienten steil abfallen — es hat der Differentialquotient:

$$\frac{\text{Zähigkeit}}{\text{Zusammensetzung}},$$

wenn man sich so ausdrücken kann, ein Maximum im kritischen Punkte. Die Fläche fällt gegen die Benzol—Essigsäurekante allmählich ab, nach der Essigsäure—Wasserkante hin geht sie aber durch ein Minimum und steigt dann ganz gewaltig an. Das hier vorliegende Reibungsminimum ist ganz besonderer Art; während die bisher bekannten als eine Konzentrationsfunktion anzusehen sind, hat dieses seine Existenz wohl lediglich dem Entstehen des kritischen Hügels zu verdanken. Zwischen Essigsäure und Wasser liegt ein Maximum der Zähigkeit vor, welches auch im Abfall der Fläche gegen die Ecke „100 %, Wasser" zum Ausdruck kommt. Geht man längs der Tangente zur Löslichkeitskurve von der Essigsäure—Benzol- zur Essigsäure—Wasserkante, so steigt die Zähigkeit zunächst allmählich an, macht im kritischen Gebiete einen Schwung nach oben, geht im kritischen Punkte selbst durch ein Maximum und fällt dann, um gleich wieder rapid weiter zu steigen.

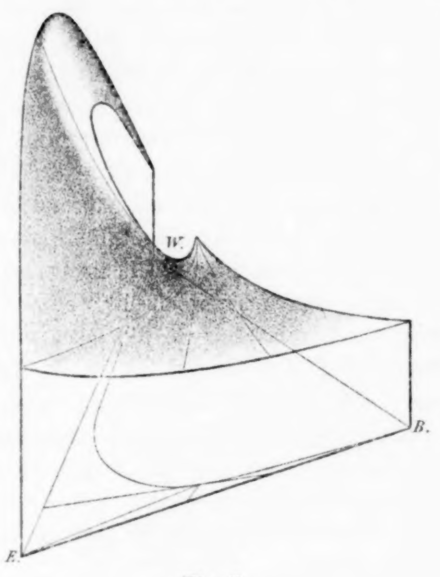


Fig. 7.

Es offenbart sich also auch hier der Einfluss des kritischen Gebietes in ganz deutlicher Weise. Ebenso ist die Opalescenz am grössten im kritischen Punkte, sie fällt schnell, sowie man sich von ihm entfernt.

2. Falsche innere Dispersion. Isobuttersäure—Wasser.

Die Einzelheiten der kolorimetrischen Methode, nach welcher die eigentümliche kritische Trübung gemessen wurde, habe ich oben[1])

[1]) Siehe Kap. III, 4a.

bereits auseinandergesetzt. Als gesetzmässig veränderliches Vergleichsobjekt diente mir in den nachfolgenden Versuchen gutes optisches Glas aus den Schottschen Glaswerken, welches beim Ramollieren zufälliger und unaufgeklärter Weise trübe wurde. Es war ein richtiges trübes Medium in festem Zustande. Herr Privatdozent Dr. W. Gebhardt in Halle hatte die Liebenswürdigkeit, mir eine solche, in seinem Besitze befindliche Platte zur Verfügung zu stellen, und die Firma C. Zeiss in Jena schliff mir daraus in entgegenkommender Weise einen Satz von runden, in die Kolorimeterröhren passenden Plättchen, mittels deren ich die Glashöhe von Millimeter zu Millimeter variieren konnte. Etwas Cedernholzöl beseitigte die störenden Luftschichten und verband die Platten zu einem Ganzen. Die Platten lagen auf einem in der Röhre stehenden, dreibeinigen Glastischchen und konnten bequem herausgenommen und ausgewechselt werden. Ich hielt die Flüssigkeitshöhe konstant und veränderte die Glashöhe so lange, bis die Gleichheit der Färbung in beiden Röhren in ein Intervall von 1 mm eingeschlossen war. Für jede der Mischungen wurde zuerst der Sättigungspunkt bestimmt und dann die kompensierenden Glashöhen bei aufsteigenden und absteigenden Temperaturen. Die so erhaltenen Werte für den Trübungsgrad passen gut in eine Kurve, so dass auch darin ein Beweis liegt von vollkommenem Mangel an Verzögerungserscheinungen in optischer Hinsicht.

Eine Fehlerquelle der Methode liegt darin, dass man nicht nur das durchgehende Licht zu sehen bekommt, sondern auch einen Teil des im trüben Medium selbst reflektierten. Bringt man z. B. zwei gleich dicke Gläser in die beiden Kolorimeterröhren, befestigt sie jedoch in verschiedenen Höhen, so erscheint das niedriger liegende heller. Die Gläser standen deshalb während der ganzen Versuchsreihe auf konstanter Höhe, und zwar so hoch, als es das Rohr zuliess. Eine Störung durch diesen Fehler der Methode ist unzweifelhaft vorhanden, sie kann aber nicht so gross sein, um den allgemeinen Charakter des Verlaufes der Trübungstemperaturkurven beträchtlich zu modifizieren. Die nachfolgenden Zahlen geben also doch im wesentlichen die Verhältnisse richtig wieder. In den Tabellen bedeutet t die auf das Beckmannthermometer sich beziehende Temperatur und h die Glashöhe, welche die gleiche und gleich intensive Färbung zeigt, wie eine 201 mm hohe Schicht der Mischung. Als Lichtquelle diente ein Auerbrenner, es zeigten infolgedessen die beiden Röhren eine rotbraune Färbung des durchgehenden Lichtes.

Tabelle 30.

34·06 °/₀ Isobuttersäure Sättigungspunkt 2·479		36·44 °/₀ Isobuttersäure Sättigungspunkt 2·488		38·29 °/₀ Isobuttersäure Sättigungspunkt 2·477	
t	*h*	*t*	*h*	*t*	*h*
2·510	13—14 mm	2·519	46—47 mm	2·507	72 mm
2·640	8— 9	2·539	37—38	2·620	29—30
2·909	4— 5	2·636	21—22	2·912	11
3·688	1— 2	2·930	8— 9	3·717	3
4·905	1	3·705	2— 3	4·900	1
4·320	1	4·895	1	4·310	1—2
3·321	2— 3	4·345	1— 2	3·328	5—6
2·780	6— 7	3·357	3— 4	2·779	16—17
2·580	10—11	2·800	11—12	2·556	46—47
		2·529	40—41		

Tabelle 31.

41·30 °/₀ Isobuttersäure Sättigungspunkt 2·400		45·37 °/₀ Isobuttersäure Sättigungspunkt 2·200	
t	*h*	*t*	*h*
2·439	60 mm	2·233	11—12 mm
2·552	26—27	2·363	7
2·867	8— 9	2·653	3— 4
3·670	2— 3	3·534	1— 2
4·890	1	4·915	0— 1
4·251	1— 2	4·200	1
3·292	3— 4	3·123	2
2·715	13—14	2·451	5— 6
2·490	40	2·311	8— 9

Die ausserordentliche Temperaturempfindlichkeit der kritischen Trübung springt in die Augen: sie ist am grössten bei der 38·29 °/₀-igen Lösung und fällt stark ab, wenn man zu höheren und niederen Konzentrationen übergeht. Einen Überblick über diese Verhältnisse gewährt Fig. 8.

Ich habe der Zeichnung zugehörige Werte von Konzentration und Glashöhe entnommen für verschiedene Abstände von den entsprechenden Sättigungspunkten. Es zeigte sich, dass bei konstantem Abstande von den Sättigungspunkten der Trübungsgrad ein Maximum aufweist für eine 38·29 °/₀-ige Lösung, dass also die kritische Trübung in Bezug auf ihre Intensität sich ebenso anordnet, wie die prozentischen Temperaturkoëffizienten der inneren Reibung.

In Fig. 9 findet die Tabelle 32 ihre graphische Darstellung, welche den Figg. 4 und 6 an die Seite zu stellen ist.



Fig. 8.

Fig. 9.

Tabelle 32.

c	Sättigungs-punkt	Abstände von den Sättigungspunkten (ϑ)					
		0·04°	0·08°	0·15°	0·50°	1·00°	
34·06%	2·479	13	11	9	4	2·5	Glashöhe h
36·44	2·488	41	30	22	7·5	3	
38·29	2·477	69	48	29	9·5	4·5	
41·30	2·400	59	43	25·5	7·5	3	
45·37	2·200	10	9	7	3	2	

Ich habe im Kap. II zwei Reihen von Löslichkeitsbestimmungen angegeben für Wasser und die beiden Isobuttersäurenpräparate. Mit Präparat II habe ich die kolorimetrischen Versuche gemacht. Zeichnet man nun die Löslichkeitskurven auf und zieht den geraden Durchmesser, so zeigt er bei Präparat I 38·60% Isobuttersäure als kritische Konzentration an, bei Präparat II dagegen geht er auf 36·35% aus. Die letzte Zahl ist der von Rothmund gefundenen — 36·1% ziemlich nahe. Es liegt hier also ein Widerspruch vor — das Maximum sowohl der Trübung wie auch der Temperaturkoëffizienten der inneren Reibung ist an ca. 38% gebunden; das Trübungsmaximum fällt auf die kritische Konzentration des Präparats I, liegt aber seitwärts der kritischen Konzentration des Präparats, an dem es gemessen wurde. Aus dem Diagramm Fig. 8 kann man zusammengehörige Werte von Konzentration und Temperatur ableiten, welche gleiche Trübung zeigen. Verändert man dabei den Trübungsgrad von Millimeter zu Millimeter Glashöhe, so erhält man ein Kurvensystem, wie es in Fig. 10 abgebildet ist. Die Kurven liegen symmetrisch um die Konzentration 38·3%, nicht aber um 36·35%, wo der gerade Durchmesser ausläuft. Es wäre daher zu erwarten, dass, wenn man eine 36%-ige Lösung dicht unterhalb des Sättigungspunktes sich entmischen und zu zwei Schichten gut trennen lässt, die Schicht mit höherer Konzentration an Isobuttersäure wegen der Asymmetrie der Isochromen Linien, wie sie Prof. Ostwald benannte, viel stärker getrübt sein müsste, als die andere, so dass man ohne zu messen einen beträchtlichen Unterschied sofort zu sehen bekäme. Der Versuch ergab gleiche Färbung. Es folgt daraus, dass die Verschiebung der Isochromen einer Ungenauigkeit der kolorimetrischen Methode zuzuschreiben und das Zusammentreffen der Maxima bei 38% wohl nur als ein Zufall aufzufassen ist. Der Trübungsgrad fängt im Diagramm Fig. 10 mit 5 mm Glashöhe an bei der von der Löslichkeitskurve am meisten entfernten Isochrome und geht, immer um je 1 mm zunehmend, bis zu den höchsten Werten in der Nähe der Löslichkeitskurve.

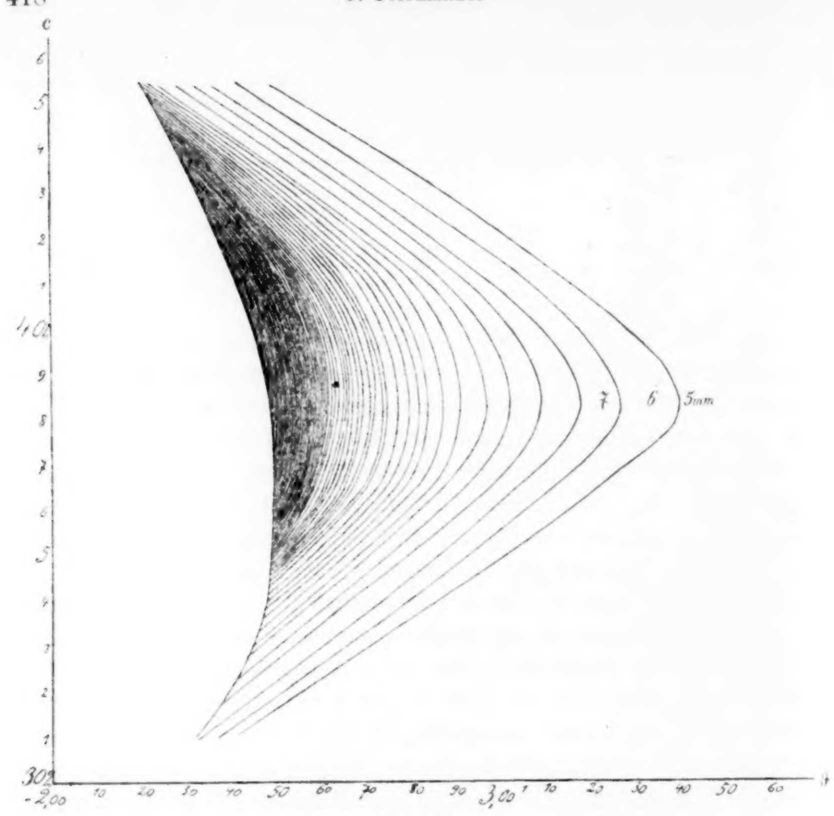


Fig. 10.

Die Resultate dieser Abschnitte zusammenfassend, nehme ich als sehr wahrscheinlich an, dass das Maximum sowohl der falschen inneren Dispersion, wie auch der prozentischen Temperaturkoëffizienten der Viskosität auf den kritischen Punkt fällt. Keinem Zweifel unterliegt dagegen die Thatsache, dass die beiden Grössen parallel gehen und einen innigen Zusammenhang aufweisen — es zeigt sich ja schon bei flüchtiger Beobachtung, dass die Gebiete grosser Trübung und grosser Temperaturkoëffizienten zusammenfallen.

Im Gegensatz zu den soeben behandelten Eigenschaften stehen: die Wärmeausdehnung, elektrische Leitfähigkeit und das Brechungsvermögen der Isobuttersäure—Wassergemische. Während jene im kritischen Gebiete sehr grosse Temperaturempfindlichkeit zeigten, gehen die letzteren Eigenschaften fast geradlinig bis zu den Sättigungspunkten und verhalten sich, als wenn das System vollkommen homogen wäre.

3. Die Wärmeausdehnung.

Der reziproke Wert der Dichten, wie ich sie bei den Reibungsversuchen bestimmt habe, giebt mir die Räumlichkeiten[1]) oder spezifischen Volume und somit auch die Ausdehnungskoëffizienten der Gemische. In den folgenden Tabellen sind die gefundenen Räumlichkeiten verzeichnet und die berechneten Werte, wie sie sich ergeben nach einer Interpolationsformel ersten Grades: $\varphi = a + bt$. Die Abweichungen liegen meist weit unter 0·1%, es ist daher aus der Zusammenstellung deutlich zu sehen, dass der Ausdehnungskoëffizient sich überhaupt und insbesondere in der Nähe der Sättigungspunkte nur sehr wenig ändern kann. Für das System: Isobuttersäure—Wasser habe ich alle Konzentrationen durchgerechnet, für Phenol und Wasser gebe ich die der kritischen naheliegende und zwei äusserste Konzentrationen an, als Beweis, dass sich auch hier die Sache ebenso verhält.

Tabelle 33.

19·99% Isobuttersäure.
Sättigungspunkt 17·61°.

t	φ	φ ber.
17·88°	0·9964	0·9962
18·48	0·9966	0·9965
20·08	0·9973	0·9973
24·96	0·9996	0·9997
32·97	1·0037	1·0037
42·32	1·0088	1·0083

$a = 0·9873$
$b = 0·0004965$

24·25% Isobuttersäure.
Sättigungspunkt 23·00°.

t	φ	φ ber.
23·18°	0·9998	0·9998
23·73	1·0001	1·0001
24·67	1·0006	1·0006
27·89	1·0023	1·0023
33·99	1·0055	1·0055
42·15	1·0103	1·0098

$a = 0·9876$
$b = 0·0005257$

33·32% Isobuttersäure
Sättigungspunkt 25·74°.

t	φ	φ ber.
25·82°	1·0044	1·0042
26·37	1·0047	1·0045
27·47	1·0053	1·0052
30·47	1·0070	1·0070
35·50	1·0100	1·0100
42·26	1·0144	1·0140

$a = 0·9888$
$b = 0·0005964$

Tabelle 34.

36·30% Isobuttersäure.
Sättigungspunkt 25·80°.

t	φ	φ ber.
25·94°	1·0056	1·0055
26·51	1·0059	1·0059
27·59	1·0065	1·0065
30·54	1·0083	1·0084
35·52	1·0114	1·0114
42·33	1·0159	1·0157

$a = 0·9895$
$b = 0·0006179$

38·60% Isobuttersäure.
Sättigungspunkt 25·80°.

t	φ	φ ber.
25·92°	1·0064	1·0063
26·50	1·0067	1·0067
27·75	1·0075	1·0074
30·36	1·0091	1·0090
35·36	1·0121	1·0121
42·62	1·0170	1·0166

$a = 0·9902$
$b = 0·0006206$

41·00% Isobuttersäure.
Sättigungspunkt 25·77°.

t	φ	φ ber.
25·87°	1·0074	1·0074
26·39	1·0077	1·0077
27·47	1·0084	1·0084
30·45	1·0102	1·0103
35·46	1·0135	1·0135
42·20	1·0181	1·0178

$a = 0·9909$
$b = 0·0006383$

[1]) W. Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chemie S. 29.

Tabelle 35.

49·00 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·14°.		
t	φ	φ ber.
25·28°	1·0104	1·0103
25·77	1·0107	1·0106
26·87	1·0114	1·0114
30·78	1·0141	1·0142
35·91	1·0178	1·0178
42·29	1·0226	1·0223

$a = 0·9924$
$b = 0·0007080$

59·93 % Isobuttersäure. Sättigungspunkt 20·87°.		
t	φ	φ ber.
20·99°	1·0123	1·0124
21·49	1·0127	1·0127
22·50	1·0135	1·0135
26·46	1·0164	1·0164
33·41	1·0218	1·0218
42·32	1·0293	1·0286

$a = 0·9964$
$b = 0·0007608$

Tabelle 36.

9·54 % Phenol. Sättigungspunkt 38·49°.		
t	φ	φ ber.
38·71°	1·0001	1·0003
39·28	1·0002	1·0002
40·86	1·0005	1·0007
45·91	1·0016	1·0018
52·99	1·0032	1·0032
62·93	1·0057	1·0057
80·01	1·0104	1·0093

$a = 0·9918$
$b = 0·0002188$

36·13 % Phenol. Sättigungspunkt 65·97°.		
t	φ	φ ber.
66·17°	1·0024	1·0024
66·74	1·0028	1·0028
67·89	1·0037	1·0037
70·77	1·0058	1·0059
75·06	1·0092	1·0092
79·96	1·0129	1·0130

$a = 0·9515$
$b = 0·0007692$

65·04 % Phenol. Sättigungspunkt 42·86°.		
t	φ	φ ber.
43·04°	0·9710	0·9708
43·51	0·9712	0·9712
44·71	0·9721	0·9721
49·47	0·9756	0·9757
56·61	0·9811	0·9811
66·87	0·9893	0·9889
80·07	1·0004	0·9989

$a = 0·9383$
$b = 0·0007563$

4. Elektrische Leitfähigkeit.

Nach den Arbeiten von Kohlrausch[1]), Grotrian[2]), Stephan[3]), G. Wiedemann[4]) schien es, dass zwischen der Fluidität und der elektrischen Leitfähigkeit nicht nur in Bezug auf die Änderungsrichtung Parallelität besteht, sondern dass auch die Änderungs (Temperatur- und Konzentrations-) koëffizienten von gleicher Grössenordnung sind. Die späteren Versuche von Arrhenius[5]), E. Wiedemann[6]), Lüdeking[7]) zeigten, dass die Leitfähigkeit nicht durch die Zähigkeit allein bestimmt wird. Lüdeking[8]) hat gefunden, dass in einem aus Wasser, Gelatine und gelöstem Zinksulfat bestehenden System bei Temperaturänderung auch „an den Stellen, wo die Gelatine aus den festen in den flüssigen Zustand übergeht, selbst bei Lösungen mit sehr grossem Gelatinegehalt,

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1879.
[2]) Pogg. Ann. **157**, 130 (1876); **160**, 238 (1877); Wied. Ann. **8**, 529 (1879).
[3]) Wied. Ann. **17**, 673 (1882). [4]) Pogg. Ann. **99**, 177 (1856).
[5]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892). [6]) Wied. Ann. **20**, 537 (1883).
[7]) Wied. Ann. **37**, 172 (1889). [8]) Loc. cit. 175.

keine sprungweise Änderung (der Leitfähigkeit) eintritt". Es war daher interessant zu sehen, wie sich die Mischungen von Isobuttersäure und Wasser in Bezug auf die Leitfähigkeit verhalten.

Die folgenden Tabellen geben die spezifischen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm an und deren Temperaturkoëffizienten. Die letzteren sind mittels einer Interpolationsformel:

$$k.10^4 = \alpha + \beta\vartheta + \gamma\vartheta^2$$

berechnet, wo ϑ der Temperaturabstand vom Sättigungspunkte ist und k die spezifische Leitfähigkeit. Die unter $k_{\text{ber.}}$ verzeichneten Werte zeigen, wie sich die Formel den Beobachtungen anpasst — die Abweichungen liegen meist unter 0·3%, können also auf die Temperaturkoëffizienten keinen Einfluss haben. Die Konstanten: α, β, γ seien hier besonders zusammengestellt.

Tabelle 37.

c	α	β	γ
19·99%	+ 7·1122	+ 0·13063	— 0·0009661
24·25	+ 6·9188	+ 0·11006	— 0·0005606
33·32	+ 4·9739	+ 0·09150	— 0·0009730
36·30	+ 4·4743	+ 0·08183	— 0·0007168
41·00	+ 3·6615	+ 0·07049	— 0·0007110
49·00	+ 2·2270	+ 0·04473	— 0·0003844
59·93	+ 0·8685	+ 0·01886	— 0·00009583

Tabelle 38.

19·99% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 17·61°.

t	ϑ	$k.10^4$	$k_{\text{ber.}}.10^4$	$\frac{dk}{kdt}$
17·88°	0·27°	7·150	7·147	1·82%
18·48	0·87	7·225	7·225	1·78
20·08	2·47	7·421	7·429	1·69
24·96	7·38	8·020	8·020	1·45
32·97	15·36	8·903	8·891	1·13
42·32	25·71	9·832	9·832	0·80

Tabelle 39.

24·25% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 23·00°.

t	ϑ	$k.10^4$	$k_{\text{ber.}}.10^4$	$\frac{dk}{kdt}$
23·18°	0·18°	6·945	6·939	1·58%
23·73	0·73	6·999	6·999	1·56
24·67	1·67	7·108	7·101	1·52
27·89	4·89	7·444	7·444	1·40
33·99	10·99	8·069	8·061	1·21
42·15	19·15	8·821	8·821	1·00

t	ϑ	$k . 10^4$	$k_{ber.} . 10^4$	$\frac{dk}{k\,dt}$
		Tabelle 40.		
		33·32% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·74°.		
25·82°	0·08°	4·981	4·981	1·84%
26·37	0·63	5·031	5·031	1·79
27·47	1·73	5·126	5·128	1·72
30·47	4·73	5·385	5·385	1·53
35·50	9·76	5·748	5·774	1·26
42·26	16·52	6·220	6·220	0·95
		Tabelle 41.		
		36·30% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·80.°		
25·94°	0·14°	4·483	4·485	1·82%
26·51	0·71	4·532	4·532	1·82
27·59	1·79	4·622	4·618	1·72
30·54	4·74	4·846	4·846	1·55
35·52	9·72	5·189	5·201	1·30
42·33	16·53	5·631	5·631	1·03
		Tabelle 42.		
		41·00% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·77°.		
25·87°	0·10°	3·665	3·660	1·92%
26·39	0·62	3·705	3·705	1·88
27·47	1·70	3·783	3·779	1·80
30·45	4·68	3·976	3·976	1·62
35·46	9·69	4·272	4·276	1·33
42·20	16·43	4·625	4·625	1·02
		Tabelle 43.		
		49·00% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 25·14°.		
25·28°	0·14°	2·232	2·233	2·00%
25·77	0·63	2·255	2·255	1·96
26·87	1·73	2·303	2·303	1·88
30·78	5·64	2·467	2·467	1·64
35·91	10·77	2·660	2·664	1·37
42·29	17·15	2·881	2·881	1·10
		Tabelle 44.		
		59·93% Isobuttersäure. Sättigungspunkt 20·87°.		
20·99°	0·12°	0·8716	0·8708	2·16%
21·49	0·62	0·8801	0·8801	2·13
22·50	1·63	0·9006	0·8990	2·06
26·46	5·59	0·9709	0·9709	1·83
33·41	12·54	1·0886	1·0900	1·51
42·32	21·45	1·2290	1·2290	1·20

Vergleicht man den Gang dieser Temperaturkoëffizienten mit demjenigen der inneren Reibung, so sieht man, dass hier von einem rapiden Abfall bei Entfernung von den Sättigungspunkten nicht die Rede sein kann. Es fehlen zwar die Zahlen für die kritische Konzentration selbst, man kann aber aus dem Verhalten der umgebenden Mischungen mit Sicherheit schliessen, dass auch die kritische Kurve genau so flach und allmählich absteigend ist, wie die anderen. Bei den Reibungskoëffizienten gab sich die Zunahme der Temperaturempfindlichkeit schon bei den 49·00 und 33·32 %-igen Lösungen deutlich zu erkennen, während hier auch die der kritischen allernächsten Konzentrationen ein analoges Verhalten nicht einmal andeuten.

Der Unterschied tritt noch deutlicher zu Tage, wenn man durch das gesamte Kurvensystem sowohl der Reibungen, wie der Leitfähigkeiten einen isothermen Schnitt z. B. für 26·0 legt und die an den Schnittpunkten auftretenden Temperaturkoëffizienten für die verschiedenen Konzentrationen zusammenstellt. Man erhält dann folgende Tabelle:

Tabelle 45.

c	$\frac{d\eta}{\eta\, dt} \cdot 100$	$\frac{dk}{k\, dt} \cdot 100$
19·99 %	3·0 %	1·41 %
24·25	3·4	1·47
33·32	8·7	1·82
36·30	18·0	1·82
38·60	32·0	—
41·00	17·3	1·91
49·00	4·2	1·95
59·93	3·0	1·86

Wenn auch die Leitfähigkeitskoëffizienten gleichfalls ein Maximum aufweisen, so ist es doch viel weniger ausgesprochen, als das Maximum der Temperaturkoëffizienten der Viskosität oder Fluidität und liegt an anderer Stelle.

Es ist also ein Parallelismus zwischen den Temperaturkoëffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit insofern ausgeschlossen, als der erstere viel gewaltigere Änderungen erleidet, als letzterer, was gleichfalls gegen die Annahme einer eindeutigen funktionellen Beziehung zwischen den beiden Eigenschaften spricht.

5. Lichtbrechungsvermögen.

Auch diese Eigenschaft zeigt gar keine Analogie mit der Zähigkeit und Opalescenz.

Gerade der Gegensatz zwischen Refraktion und Reflexion ist bemerkenswert wegen der gemeinsamen in Frage kommenden Energieform. Die folgenden Tabellen zeigen, dass für das nicht allzuweite Temperaturintervall von 7—8°, in welchem ich die Isobuttersäure—Wassergemische untersucht habe, eine gerade Linie mit den Beobachtungen auf etwa 0·2% übereinstimmt. Die Versuche habe ich in einem Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) ausgeführt. Die Temperatur wurde durch aus einem grossen Reservoir gesaugtes Wasser reguliert und an einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer von Hauck abgelesen. Als Lichtquelle diente eine Wasserstoffröhre, es konnte aber die violette *G*-Linie nicht untersucht werden wegen ihrer Lichtschwäche. Ich habe mich daher mit der *F*-Linie begnügt und dabei gelegentlich auch die Brechung in Bezug auf die *D*- und *C*-Linien gemessen.

Die Grenze zwischen hell und dunkel erscheint bei etwas höheren Temperaturen ganz scharf. Mit der Annäherung an den Sättigungspunkt wird sie nur sehr wenig verwaschen, so dass man die Einstellung doch noch auf 0·5′ genau bewerkstelligen kann. Erst, wenn man ein paar Zehntelgrade von der Sättigungstemperatur entfernt ist, breitet sich ziemlich plötzlich ein Schleier aus, welcher das ganze Feld verwischt. Die Berechnung nach der Formel $n = a + bt$ habe ich nur für die *F*-Linie ausgeführt; die anderen Linien ergeben, wie man sich graphisch leicht überzeugen kann, gleichfalls eine geradlinige Temperaturfunktion.

Tabelle 46.

Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
20·46°	1·39144	1·39343	1·39822	1·39812	0·25480
22·44	1·39049	1·39258	1·39729	1·39729	0·25483
24·29	1·38974	1·39187	1·39651	1·39651	0·25490
26·38	1·38883	1·39097	1·39559	1·39565	0·25492
28·30	1·38806	1·39016	1·39484	1·39484	0·25500
30·93	1·38691	1·38908	1·39366	1·39375	0·25507
	$a = 1·40666$		$b = -0·0004175$		0·25492

Tabelle 47.

Wasser.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
20·46°	1·33131	1·33315	1·33727	1·33720	0·20847
22·46	1·33110	1·33302	1·33701	1·33697	0·20841
24·43	1·33092	1·33279	1·33679	1·33679	0·20838
26·40	1·33066	1·33257	1·33653	1·33653	0·20830
28·77	1·33042	1·33231	1·33626	1·33626	0·20833
30·95	1·33013	1·33204	1·33598	1·33602	0·20829
	$a = 1·33951$		$b = -0·0001129$		0·20836

Tabelle 48.

24·10% Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
23·70°	1·35178	1·35376	1·35794	1·35796	0·21953
23·97	1·35161	1·35368	1·35788	1·35791	0·21958
24·29	1·35152	1·35363	1·35784	1·35784	0·21960
26·29	1·35122	1·35323	1·35744	1·35744	0·21959
30·51	1·35033	1·35238	1·35654	1·35660	0·21957
	$a = 1·36270$		$b = -0·0002000$		0·21957

Tabelle 49.

33·29% Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
26·17°	1·35780	1·35974	1·36415	1·36405	0·22395
26·36	1·35770	1·35969	1·36404	1·36401	0·22391
26·72	1·35754	1·35960	1·36392	1·36392	0·22390
28·38	1·35721	1·35926	1·36355	1·36355	0·22391
30·35	1·35674	1·35882	1·36310	1·36312	0·22394
	$a = 1·36988$		$b = -0·0002229$		0·22392

Tabelle 50.

36·40% Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
26·15°	1·35983	1·36184	1·36628	1·36625	0·22541
26·45	1·35979	1·36178	1·36617	1·36620	0·22538
26·95	1·35966	1·36173	1·36611	1·36611	0·22542
28·40	1·35934	1·36134	1·36586	1·36586	0·22549
30·26	1·35902	1·36094	1·36537	1·36554	0·22548
	$a = 1·37076$		$b = -0·0001724$		0·22546

Tabelle 51.

41·11% Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
26·27°	1·36294	1·36491	1·36939	1·36937	0·22758
26·35	1·36289	1·36492	1·36936	1·36935	0·22756
26·71	1·36280	1·36487	1·36927	1·36927	0·22757
28·24	1·36257	1·36457	1·36892	1·36892	0·22758
30·11	1·36204	1·36407	1·36847	1·36849	0·22763
	$a = 1·37538$		$b = -0·0002288$		0·22758

Tabelle 52.

49·06% Isobuttersäure.

t	n_C	n_D	n_F	$n_{F\,\text{ber.}}$	r_F
25·49	1·36861	1·37060	1·37510	1·37523	0·23134
25·76	1·36852	1·37051	1·37502	1·37513	0·23135
26·27	1·36834	1·37040	1·37496	1·37496	0·23142
27·83	1·36793	1·37001	1·37442	1·37442	0·23138
30·24	1·36729	1·36938	1·37381	1·37358	0·23110
	$a = 1·38405$		$b = -0·0003462$		0·23132

Neben den Brechungsexponenten für die *F*-Linie sind die entsprechenden Refraktionskonstanten verzeichnet. Sie sind nach der Formel $\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} \cdot \varphi$ berechnet, wo φ, die Räumlichkeit, aus den früheren Daten entnommen ist. Aus der bekannten Konzentration der Mischung und den Refraktionskonstanten des Wassers und der Isobuttersäure kann man die Refraktionskonstanten der Mischungen berechnen. Die Formel lautet:

$$r_{\text{Mischung}} = \frac{c}{100} \cdot (r_{\text{Isobuttersäure}} - r_{\text{Wasser}}) - r_{\text{Wasser}}.$$

Führt man die Rechnung aus, so erhält man folgende Werte:

Tabelle 53.

c	$r_{\text{gef.}}$	$r_{\text{ber.}}$
24·10 %	0·21957	0·21958
33·29	0·22392	0·22386
36·40	0·22546	0·22531
41·11	0·22758	0·22750
49·06	0·23132	0·23120

Die Zahlen zeigen nur sehr kleine Unterschiede, es sind also auch die Brechungsexponenten der Gemische wesentlich diejenigen, welche in Abwesenheit der Trübung auftreten würden.

Untersucht man anderweitige trübe Medien in Bezug auf ihre Refraktion, so findet man, dass auch hier die Trübung auf den Brechungsindex ohne Einfluss ist. 10 ccm einer 1 %igen alkoholischen Kolophoniumlösung wurden in 150 ccm Wasser gethan, und ausserdem wurde eine Lösung von 10 ccm Alkohol in 150 ccm Wasser hergestellt, so dass das Verhältnis Alkohol/Wasser in beiden Systemen gleich war. Die Brechungsexponenten bei 24·25° waren folgende:

Linie	Getrübte Mischung	Ungetrübte Mischung
C	1·33504	1·33496
D	1·33687	1·33683
F	1·34108	1·34087

also im wesentlichen dieselben. Ich habe auch die Lichtbrechung in Wasser und einer stark getrübten kolloidalen Wasserlösung von *Ag*-Credé verglichen. Die Zahlen zeigen, dass auch hier der Brechungsexponent sich erhält. Temperatur 24·25°.

Linie	n für *Ag*-Credélösung 1.	2.	n für Wasser
C	1·33179		1·33179
D	1·33365	1·33366	1·33365
F	1·33777		1·33769

Die Lösung *Ag*-Credé 2 war schon dicht an der Grenze der Durchsichtigkeit.

V. Theoretisches.

Professor Ostwald[1]) hat in grossen Zügen eine Theorie der im kritischen Gebiete auftretenden Erscheinungen entworfen, und zwar ist von ihm der wesentliche hier ins Spiel tretende Faktor in der Oberflächenenergie gesucht worden.

Die auf Verkleinerung der Grenzfläche zwischen beiden flüssigen Phasen hinwirkende Oberflächenspannung wird immer geringer, je mehr man sich dem kritischen Punkte nähert, und sinkt im kritischen Punkte selbst auf Null. Stellt man sich mit Lord Kelvin vor, dass sie bei weiterer Temperatursteigerung ihr Vorzeichen wechselt, so erhält man eine Kraft, welche die Trennungsfläche zu vergrössern sucht. Die resultierende Fläche muss dann von begrenzter Ausdehnung sein, denn zur Bildung einer unendlich grossen Fläche gehört unendlich viel Arbeit. Mit der Entfernung vom kritischen Punkte würde die Mischungsfläche, wie sie Ostwald nennt, immer grösser werden und somit eine um so gröbere Inhomogenität verursachen, je kleiner diese Entfernung wäre. In dieser Heterogenität könnte dann die Opalescenz, die Reibungsbesonderheiten und die Schaumbeständigkeit ihre Erklärung finden.

Die Ostwaldsche Anschauung kann ich zunächst in einem Punkte nicht in Einklang bringen mit meinen Versuchen, wenigstens nicht ohne Zuhilfenahme einer besonderen Hypothese. Der Grad der falschen inneren Dispersion ist durch Temperatur und Zusammensetzung eindeutig bestimmt, es muss daher auch die der Erscheinung zu Grunde liegende Heterogenität dieselbe Eigenschaft besitzen. Nun kann aber die Grösse einer solchen Mischungsfläche die optischen Eigenschaften noch nicht bestimmen: ein wesentlicher Faktor, der ausserdem in Frage kommt, das sind die Krümmungsradien der Biegungen dieser Fläche. Es folgt dies aus der Formel, welche J. W. Strutt[2]) (Lord Rayleigh) abgeleitet hat für die Lichtreflexion in den durch suspendierte Partikel getrübten Medien. Um also die Eindeutigkeit des Trübungsgrades zu erklären, müsste man annehmen, dass sich in der Mischungsfläche ein bestimmter mittlerer, von der Temperatur abhängiger Krümmungsradius einstellt.

Nimmt man an, dass die Opalescenz einem System von gleich grossen kugelförmigen Tröpfchen zu verdanken ist, deren Anzahl und

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2²**, 684.

[2]) Phil. Mag. **47**, 377 (1899) und früher **41** (1871).

Radius mit der Temperatur in eindeutiger Weise verknüpft sind, so wird auch der Eindeutigkeit des Trübungsgrades in einfacher und ungezwungener Weise Rechnung getragen. Leider entstehen aber gleich Bedenken, welche schon Rothmund[1]) hervorgehoben hat: kleine Tröpfchen sind löslicher als grosse, da aber im ersten Moment wahrscheinlich alle möglichen Grössen sich bilden, so wird eine immer weiter fortschreitende Aufzehrung der kleineren Tropfen schliesslich zur Entmischung führen. Man müsste verlangen, dass dies nicht geschieht, sondern, dass sich die verschiedenen Grössen zu einer mittleren, bei gegebener Temperatur stabilen umformen. Welche Bedingungen dazu notwendig sind, darüber kann ich mir kein klares Bild machen. Es sei nur so viel gesagt, dass die geringere Stabilität der kleineren Tropfen hier, wo die Tropfen aus zwei oder auch mehreren Komponenten bestehen, nicht so leicht bewiesen ist, wie in dem Falle, wo sie nur aus einem Bestandteile gebildet sind[2]). Die W. Thomsonsche[3]) Beziehung zwischen dem Dampfdrucke und der Oberflächenspannung und -krümmung lautet folgendermassen:

$$p = \omega + \frac{T\sigma}{(\varrho - \sigma)}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right),$$

wo p der Dampfdruck über der gekrümmten Fläche ist, ω bei ebener Begrenzung, T die Oberflächenspannung, r, r' die Hauptkrümmungsradien und ϱ und σ die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes sind. Für konvexe Flächen, wie sie bei den Tropfen auftreten, gilt das $+$-Zeichen. Haben nun die Tropfen gleiche Zusammensetzung, dann ist die Beziehung ohne weiteres auf die Partialdrucke zu übertragen, und die Frage entscheidet sich wiederum zu Gunsten der Stabilität grösserer Tropfen. Sind dagegen die Tropfen von verschiedener Beschaffenheit, so wird die Sache viel komplizierter, und man könnte sich schon denken, dass durch das Spiel der Konzentrationen die aus den Korngrössen resultierenden Dampfdruck- oder Löslichkeitsdifferenzen ausgeglichen, und ein System von im Gleichgewicht befindlichen Tröpfchen entstehen könnte. Ob solch ein System die an den Kopf der Betrachtungen gestellte Forderung gleicher Radien erfüllen würde, ist allerdings sehr fraglich. Es ist Sache der Thermodynamik, die Stabilitätsbedingungen eines dreiphasigen Systems zu untersuchen, in welchem eine der flüssigen Phasen so fein verteilt ist, dass die Oberflächenenergie nicht als ein zu vernachlässigendes Korrektionsglied, sondern

[1]) Loc. cit. [2]) Vergl. G. Bredig, Eders Jahrb. 1899, 364.
[3]) Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 7, 63.

als eins der Hauptglieder ihrer Gesamtenergie auftritt. Es ist von Gibbs[1]) diese Frage erörtert worden; seine Betrachtungen könnten als Ausgangspunkt und Grundlage für eine mehr in Einzelheiten gehende theoretische Untersuchung dienen. Auch das Auftreten negativer Spannungen wurde von Gibbs[2]) in Erwägung gezogen.

Es ist von Prof. Ostwald gelegentlich die Vermutung ausgesprochen worden, dass es sich hier möglicherweise nicht um Gleichgewichte, sondern um stationäre Zustände handelt. Es könnten durch minimale Temperaturdifferenzen Konvektionsströmchen und Diffusionsflächen entstehen, deren Gesamteffekt einem Gleichgewichte ähnlich wäre. Spring[3]) hat gefunden, dass eine optisch leere Flüssigkeit Trübungserscheinungen zeigte, wenn in ihr Temperaturdifferenzen hervorgerufen wurden. Die kleinste notwendige Differenz betrug aber bei einer Schichtdicke von 26 m nicht weniger als 0·57°, und die Trübung erschien, wie aus der Beschreibung hervorgeht, in einem nebelartigen, von der kritischen Trübung abweichenden Charakter. Man könnte meinen, dass bei kleineren Temperaturdifferenzen auch die Opalescenz sich wiederfinden würde, es entsteht aber sofort der Einwand, dass das Gebiet der Möglichkeit einer solchen Diffusionstrübung viel breiter ist, als das Gebiet, wo die Trübung wirklich auftritt. Bedenkt man noch dazu, dass auch diese Anschauung der Eindeutigkeit der Trübungstemperaturfunktion keine Rechnung trägt, so wäre man geneigt, sie ganz bei Seite zu lassen.

Und doch führen die Versuche zu einer Verknüpfung eines wesentlichsten Teils dieser Hypothese mit den vorhergehenden Annahmen. Betrachten wir eine Reibungstemperaturkurve im kritischen Gebiete, so können wir ihr auffallendes Verhalten so auffassen, dass der Reibungskoëffizient höher ist, als in einer ebenso zusammengesetzten ungetrübten Flüssigkeit, wäre eine solche möglich. Diese Differenz wird um so grösser, je näher man dem Sättigungspunkte kommt, gleichzeitig wird aber die Mischungsfläche immer kleiner, wie es die Anschauung von Ostwald verlangt. Wie kann nun eine Verkleinerung der Mischungsfläche eine Vergrösserung der Reibung bewirken? — es wäre gerade das Gegenteil zu erwarten. Im kritischen Punkte selbst verschwindet die Mischungsfläche überhaupt, die beiden Phasen werden identisch, und die Reibung müsste somit auf den Wert sinken, welchen sie bei ungetrübter Flüssigkeit haben würde. In einer Entfernung von ein

[1]) Thermodynamische Studien S. 296. [2]) Loc. cit. 283.
[3]) Bull. de l'Acad roy. de Belgique (3) **31,** 94. 256 (1896).

paar Hundertstelgraden vom kritischen Punkte zeigt sich aber noch keineswegs eine Tendenz zum Abfall der Reibungskurve, es ist dies somit ein zweiter Punkt, welcher mit der Annahme einer Mischungsfläche kollidiert.

Nehmen wir Tröpfchen an, so liegt die Erklärung nahe. Die Flüssigkeit wird bei der geringsten Temperaturerniedrigung labil, und es ist zu erwarten, dass sie nicht nur die bereits vorhandenen Tröpfchen in ihrer Masse verändern, sondern auch neue abscheiden wird. Je tiefer die Temperatur, um so grösser und zahlreicher werden die Tröpfchen, und das könnte schon eine Erhöhung der Reibung verursachen. Ist dies aber der Fall, dann muss sich auch eine Reibungszunahme kundgeben, wenn wir uns ein trübes Medium herstellen, wo sicher Tröpfchen auftreten, und es mit dem die Hauptmasse ausmachenden klaren Gemisch vergleichen. Um deutlicher zu sein, gehe ich zum Experiment über.

1·00 g Kolophonium wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und 10·06 ccm davon in 150 ccm Wasser pipettiert. Die Versuchstemperatur war + 0·65°. Die Dichte, Ausflusszeit und deren dem Reibungskoëffizienten proportionales Produkt waren folgende:

s	τ	$s\tau$
0·9913	603·7″	598·4

Nachdem die Suspension 43 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, also in einem Zustande, wo unzweifelhaft eine Vergrösserung der Tropfen stattgefunden hat, waren die entsprechenden Werte:

s	τ	$s\tau$
0·9913	604·6″	599·3

also innerhalb der Versuchsfehler dieselben, wie früher. Die Korngrösse ist also ohne Einfluss auf die Reibung.

Aber noch mehr. 10·06 ccm Alkohol mit 150 ccm Wasser vermischt, ergaben folgende Zahlen:

s	τ	$s\tau$
0·9911	605·0″	599·6

somit wieder dasselbe. Der Unterschied gegenüber dem ersten Versuche ist 0·2 %, fällt also absolut nicht ins Gewicht. Es ist somit die Anwesenheit der Tröpfchen überhaupt ohne Einfluss auf die Reibung.

Eine sehr stark getrübte Lösung von *Ag*-Credé in Wasser zeigte dasselbe Verhalten. Temperatur + 0·65°.

s	τ	$s\tau$
0·9999	453·4″	453·4

Für reines Wasser ergaben sich folgende Zahlen:

s	τ	$s\tau$
0·9999	452·3″	452·3

Die Differenz beträgt nicht viel mehr als früher.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit einer von Hardy [1]) ausgesprochenen Vermutung. „Die Stabilität (der kolloidalen Lösungen)", sagt Hardy, „ist an die Verschiedenheit des Kontaktpotentials geknüpft, welche zwischen der festen und flüssigen Phase besteht, und welche um jedes Teilchen eine elektrische Doppelschicht bildet. Derartige Doppelschichten, welche an der Oberfläche irgend welcher in einer Flüssigkeit befindlichen Teilchen bestehen, würden sich jeder Bewegung der Teilchen durch die Flüssigkeit widersetzen, weil nach Dorns Versuchen elektrische Arbeit bei der Ortsveränderung der Teilchen geleistet werden muss. Der Einfluss würde einer Erhöhung der Zähigkeit entsprechen."

Fragen wir uns, warum denn die kritische Trübung doch einen starken Einfluss auf die Reibung ausübt, so ist nur eine Antwort möglich, und zwar die, dass, falls wir auch in ihr Tröpfchen annehmen, diese Tröpfchen von anderer Beschaffenheit sein müssen, als in der Kolophoniumsuspension oder der kolloidalen Silberlösung. Es besteht nun in der That ein durchgreifender Unterschied zwischen diesen beiden Tröpfchenarten. Die Kolophoniumsuspension ist zwar ein aus drei Bestandteilen: Alkohol, Wasser, Kolophonium, aufgebautes System, die Tropfen aber bestehen fast ausschliesslich aus Kolophonium allein und sind in der umgebenden äusseren Phase [2]) sehr schwer löslich. In der kritischen Trübung sind die Verhältnisse ganz anders — wir müssen annehmen, dass die Tropfen alle Bestandteile in verschiedenen, aber der Menge nach vergleichbaren Quantitäten enthalten, dass also die Konzentrationsverschiedenheit einer jeden Komponente gegenüber der äusseren Phase nicht im entferntesten so schroff auftritt, wie in der Kolophoniumsuspension. Die Tropfen hätten demnach keine markierte, diskontinuierliche Begrenzung, sondern wären als verschwommene, allmählich in die äussere Phase übergehende Gebilde aufzufassen. Da aber die Reibung eine ausgeprägte Konzentrationsfunktion ist, so könnte ein solches System vielleicht die in Wirklichkeit auftretenden Erscheinungen hervorrufen [3]).

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 398 (1900).

[2]) Hardy, Diese Zeitschr. **33**, 328 (1900).

[3]) Vergl. auch über Oberflächenzähigkeit in Winkelmanns Handbuch der Physik I, 478.

Aus dieser Auffassung würden noch einige weitere Konsequenzen zu ziehen sein. Da die Tröpfchen keine definierte Begrenzungsfläche besitzen, so ist die geforderte Gleichheit der Radien durch eine räumliche Kongruenz in Bezug auf die Zusammensetzung in jedem Punkte zu ersetzen. Es kann ferner keine der Reibungskurven (Figg. 3 u. 5) im Sättigungspunkte eine vertikale Tangente haben, einerseits schon aus dem einfachen Grunde, dass das System daselbst fest werden müsste, andererseits aber deshalb, weil die zunehmende Reibung nicht über den maximalen Wert gehen kann, welcher bei gegebener Temperatur durch Zusammensetzungsänderungen allein zu erreichen ist. So liegt z. B. zwischen 60—100 % Isobuttersäure ein als reine Konzentrationsfunktion auftretendes Reibungsmaximum — und alle Konzentrationsvariationen, die in den verschwommenen „Diffusionströpfchen" auftreten, können höchstens diesen Wert ergeben. Über die Konzentrationsverschiedenheiten zwischen den Tropfen und der äusseren Phase ist es kaum möglich, etwas Bestimmtes auszusagen, denn die Verhältnisse können von Fall zu Fall variieren, es ist aber anzunehmen, dass wegen des Abfalls der Reibungserhöhung gegenüber dem ungetrübt gedachten Gemische die Tröpfchen bei steigender Temperatur in ihrer Zusammensetzung der umgebenden Flüssigkeit immer näher kommen. Das wäre gerade das Gegenteil des Verhaltens einer Mischungsfläche, und wenn sie auch ein kontinuierliches Gebilde darstellen würde, denn es könnten die beiden Phasen nur bei Annäherung an die kritische Temperatur einander ähnlicher werden.

Wäre man im stande, die Zusammensetzung der Kolophoniumtröpfchen so abzuändern, dass sie mehr Alkohol und Wasser enthielten und in der äusseren Phase löslicher seien, dann müsste ein System resultieren, welches, obwohl dieselben drei Bestandteile enthaltend, wesentlich andere Eigenschaften besässe, als früher. Die Idee liegt nahe: man braucht nur statt eine kleine Quantität einer schwachen Kolophoniumlösung in viel Wasser zu bringen, zu einer starken Lösung Wasser tropfenweise bis zur Entmischung zuzusetzen, und man hat das gewünschte System. Es zeigt auf den ersten Blick die charakteristischen Eigenschaften der im kritischen Gebiete befindlichen Flüssigkeitsgemische: die deutliche Opalescenz und deren ausserordentlich starke Temperaturempfindlichkeit. Auch wird, es ist fast sicher, eine nähere Untersuchung zeigen, dass sich die Trübung hier zeitlich nicht verändert. Ein solches trübes Medium verhält sich ganz abweichend von der gewöhnlichen Kolophoniumsuspension — es wird weder durch Temperaturerhöhung, noch durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert. Die

einzige Wirkung eines solchen Zusatzes besteht in einer Erhöhung des Sättigungspunktes — genau so wie bei den Flüssigkeitsgemischen. Bei tieferen Temperaturen wird die Kolophoniumphase fest, aber nicht koaguliert, denn eine Temperaturerhöhung bringt das System auf den früheren Zustand. Aus einem nicht umkehrbaren ist somit das System vollkommen umkehrbar geworden.

Stimmt somit dieses kolloidale ternäre Gemisch in Bezug auf viele Eigenschaften mit den richtigen Flüssigkeitsgemischen überein, so wäre auch eine Zunahme der inneren Reibung mit der Annäherung an den Sättigungspunkt zu erwarten. Um diese Frage zu beantworten, habe ich die Ausflusszeiten bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Sättigungspunkt 22·65°.

t	τ
22·70	56′ 26″
23·13	53′ 17″
23·62	51′ 26″
24·60	48′ 22″
27·52	41′ 14″

Zeichnet man die Kurve auf, so ist die Zunahme nicht so stark ausgeprägt, wie es zu erwarten wäre. Es ist aber zu bedenken, dass $\eta = s\tau$ ist, somit η stärker wächst als τ allein, andererseits haben wir hier mit einem ternären System zu thun, und es ist auch sehr wahrscheinlich, dass ich in etwas entferntere Regionen des kritischen Gebietes gekommen war. Sollte es sich aber doch herausstellen, dass der Temperaturkoëffizient der Zähigkeit nicht in dem Masse steigt, wie bei den früheren Lösungen, so wäre die Erscheinung von um so höherem Interesse — sie würde einen Übergang bilden zwischen den beiden Gruppen der trüben Medien.

Die Annahme von Diffusionströpfchen verbindet somit die Trübungserscheinungen mit den Reibungseigentümlichkeiten, wie es aber kommt, dass diese durchgreifende Heterogenität für das Volum, den Brechungsindex, also auch Lichtgeschwindigkeit, und die Leitfähigkeit gar nicht in Betracht kommt, das ist eine Frage, auf welche ich keine Antwort geben kann.

Bietet ferner, wie wir gesehen haben, die Beantwortung der Frage ob und unter welchen Umständen ein aus Tröpfchen bestehhendes System stabil sein kann, beträchtliche Schwierigkeiten auch in dem Fall, wenn man den Übergang von der inneren zur äusseren Phase als diskontinuierlich annimmt, so stellen sich die Verhältnisse noch viel komplizierter, wenn man ein verschwommenes Diffusionsgebilde be-

trachtet, wie ich es angenommen habe, um die gefundenen Thatsachen einigermassen verknüpfen zu können. Verschiedenheiten der Konzentrationen oder Dichten müssen sich jedenfalls auszugleichen suchen — es fragt sich, was diesem Bestreben entgegen wirken kann. Eine mögliche Lösung der Frage ist von Lehmann[1]) angedeutet worden. Lehmann hatte „halbbegrenzte Tropfen“ beobachtet, welche sich bilden, „wenn ein Tropfen des einen Gemenges sich in dem anderen befindet, und man denselben auf einer Seite erwärmt, so dass hier die scharfe Trennungsgrenze verschwindet, ein allmählicher diffuser Übergang der einen Flüssigkeit in die andere stattfindet.“ Die Oberfläche würde sich nach Lehmann „gewissermassen beim Übergang in die diffuse Zone in unendlich viele Oberflächen zerspalten, in deren jeder nur eine unendlich geringe Spannung herrscht, die aber in ihrer Gesamtheit nichtsdestoweniger eine Resultante erzeugen, die der Spannung in den scharf begrenzten Teilen Gleichgewicht halten kann. Ist dies aber der Fall, dann werden wir ebenso von einer Oberflächenspannung sprechen können, wenn die ganze Oberfläche des Tropfens verschwommen wird, d. h. wenn sich dieselbe in eine Schliere verwandelt. Thatsächlich ist es mir aber nicht gelungen, eine solche nachzuweisen. In die Länge gezogene Schlieren zeigen nicht das Bestreben, sich zu kugelförmigen Gebilden zusammenzuziehen, so wie dies bei langezogenen Tropfen der Fall ist. Vermutlich liegt die Ursache indes in der allzu grossen Zähigkeit derjenigen Flüssigkeiten, in welchen sich Schlieren leicht erzeugen lassen.“

Wäre es sicher nachgewiesen, dass die „halbbegrenzten Tropfen“ durchaus stabile Gebilde sind, so könnte man sich wenigstens auf Grund ähnlicher Annahmen das System von Diffusionströpfchen durch ein ihm gleichwertiges, aus scharf begrenzten Tropfen bestehendes ersetzt denken, also durch ein System, dessen Stabilität bereits erörtert wurde.

Es seien noch einige Fragen erörtert, welche mit dem Auseinandergesetzten in enger Beziehung stehen.

Bringt man eine Flüssigkeit, in welcher feste oder flüssige Teilchen suspendiert sind, in ein elektrisches Spannungsgefälle, so werden die Teilchen in Bewegung gesetzt. Diese Erscheinung wurde bereits von Reuss und Faraday beobachtet und ist seitdem öfters untersucht worden. Als Ursache der Verschiebung wird das Entstehen einer elektrischen Ladung an den Teilchen betrachtet; je nach deren Vorzeichen kommt eine Bewegung zur Anode oder Kathode zustande. Die Ladung kann

[1]) Molekularphysik I, 270.

durch Zusatz von Elektrolyten geändert werden, und zwar auch so, dass die Teilchen zum umgebenden Medium sich elektrisch neutral verhalten — der Strom ist dann ohne Einfluss auf die Suspension. Diesen Zustand nennt Hardy [1]) „isoelektrisch".

Beziehen wir diese Verhältnisse auf unsere kritische Trübung, so wäre zu erwarten, dass, falls sie aus Tröpfchen besteht, und diese Tröpfchen mit der äusseren Phase nicht isoelektrisch sind, eine Wanderung nach der einen Elektrode und somit auch wegen des Zusammenfliessens der Tröpfchen eine Entmischung eintreten wird. Es bedürfen diese Versuche verschiedener Vorsichtsmassregeln: die Zuleitungsdrähte müssen sehr dünn sein, sonst bekommt man an ihnen wegen der Ableitung von Wärme auch ohne Spannung eine Entmischung. Andererseits darf auch der Strom nicht zu stark sein, denn infolge der Temperaturerhöhung verschwindet alsdann die Trübung. Ist nun wieder der Strom zu schwach, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Tröpfchen eventuell wandern würden, zu sehr herabgedrückt [2]). Man muss also durch Probieren die richtigen Verhältnisse auffinden. Die Form der Röhre, welche ich benutzt habe, ist in Fig. 11 abgebildet. Der Abstand zwischen den Elektroden, welche aus zwei Platindrähten bestanden, betrug 0·7 cm. Die Flüssigkeit wurde eingeschmolzen und das ganze in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur um 0·1° höher lag als der Sättigungspunkt. Als Versuchsflüssigkeit diente mir ein Gemisch aus Heptan und Benzylalkohol, auf welches mich Herr Dr. Findlay aufmerksam gemacht hatte. Die Präparate waren nicht besonders gereinigt — sie zeigten einen kritischen Punkt bei 23·50° und eine kritische Konzentration von $\pm$ 50%. Bei 110 Volt Potentialdifferenz an den Elektroden war auch nach 24 Stunden, wie mehrere Versuche zeigten, keine Entmischung zu sehen. Eine Spannung von 3200 Volt hatte auch keinen Einfluss auf die Trübung. Diese hohe Potentialdifferenz habe ich erzeugt, indem ich an das Induktorium eine Funkenstrecke von 0·4 mm zwischen 4 mm dicken Drähten anschloss und parallel dazu eine Leidener Flasche. Die Trübung blieb bestehen, und auch nach drei Stunden zeigte die Flüssigkeit keine Entmischung. Bei gleicher Spannung und 8 cm Elektrodenabstand koaguliert eine Kolophoniumsuspension in ein paar Minuten. Es genügen schon 110 Volt, um die Erscheinung in kurzer Frist hervorzurufen, nicht aber wenn man

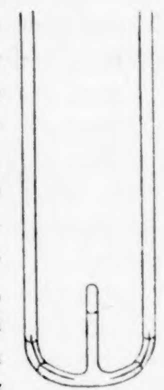


Fig. 11.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 387 (1900).
[2]) Winkelmann, Handbuch der Physik III, (1) 503.

das getrübte kolloidale ternäre Kolophoniumgemisch nimmt. Dies verhält sich im elektrischen Felde wie die kritisch getrübten Flüssigkeiten. Nimmt man somit in letzteren Tröpfchen an, so sind sie als mit der äusseren Phase isoelektrisch anzusehen.

Es wurde ferner bereits gezeigt, dass die Zähigkeit eines klaren, homogenen Mediums durch die Anwesenheit der Suspension überhaupt nicht beeinflusst wird. Man kann aber auch die Kolophoniumsuspension der Einwirkung eines elektrischen Feldes aussetzen, und sie zeigt dabei gar keine Änderung der inneren Reibung. Die folgenden Versuche und die auf Seite 430 beschriebenen wurden in demselben Apparate und mit denselben Flüssigkeiten ausgeführt. Das Reibungsgefäss (Fig. 2) habe ich derart abgeändert, dass im unteren Teile sowohl der Kugel *d*, wie auch der kugelförmigen Erweiterung *e* Platindrahtelektroden eingeschmolzen waren, welche durch einen Quecksilberkontakt vermittelst Röhren nach aussen kommunizierten. Der obere Draht lag ganz in der Nähe der Kapillaröffnung, so dass die auslaufende Flüssigkeit fast die ganze Zeit mit ihm in Berührung blieb, der untere war so angebracht, dass das tiefste Niveau der Flüssigkeit oberhalb des Drahtes zu stehen kam. Die angewandte Spannung war 110 Volt. Die Reihenfolge der Zeichen giebt an, wie die obere und untere Elektrode geladen waren. Temperatur $+0.65^{\circ}$. Ich fand folgende Werte für τ und $s\tau$.

Kolophoniumsuspension.

	τ	$s\tau$
Anfangs	$\pm$ 604·3	599·0
Nach 43 Stunden	$\pm$ 604·4	599·1
	$\mp$ 603·2	597·9

Die äussere Phase allein ergab fast die gleichen Zahlen:

τ	$s\tau$
$\pm$ 605·6	600·2
$\pm$ 605·0	599·6

Ag-Credé stark getrübt.

	τ	$s\tau$
	$\pm$ 453·9	453·9
	$\mp$ 454·0	454·0
$1\frac{1}{2}$ Stdn. unter 110 Volt gestanden	$\mp$ 453·2	453·2
Wasser		452·3

Es zeigte ferner eine 35·43 % ige Isobuttersäure—Wassermischung (drittes Präparat) genau dasselbe Verhalten. Sättigungspunkt 25·02°. Versuchstemperatur 25·10°. Dichte 0·9961.

	τ	$s\tau$
1.	652·3″	649·7
2.	$\pm$ 650·4	647·8
3.	$\pm$ 652·4	649·7
4.	$\mp$ 651·3	648·7

Versuch 1. ist ohne Spannung ausgeführt, Versuch 3. nachdem die Flüssigkeit zwei Stunden lang der Einwirkung von 110 Volt ausgesetzt worden war.

Der Unterschied zwischen den gewöhnlich und den kritisch getrübten Medien besteht, um es nochmals zusammenzufassen, darin, dass bei ersteren hauptsächlich die äussere Reibung der Partikel in Frage kommt, während bei letzteren die innere Reibung der Heterogenität verursachenden Gebilde selbst, seien es nun Mischungsflächen, Tröpfchen oder Schlieren, die Zähigkeit des gesamten Systems steigert. Der Spannungsabfall in der Kapillare war nicht allzu bedeutend, ich glaube aber, dass auch die in einem stärkeren Felde auftretende äussere Reibung der Tröpfchen keinen wesentlichen Einfluss auf die gesamte Zähigkeit ausüben würde.

Ich habe in der Einleitung auseinandergesetzt, dass die Opalescenz höchst wahrscheinlich eine allgemeine, dem kritischen Mischungspunkte von Flüssigkeiten zukommende Eigenschaft ist. Für das Verständnis der Erscheinungen ist auch die Entscheidung der Frage von Wichtigkeit, ob die Trübung in Systemen zu Tage tritt, welche nur aus einer Komponente bestehen, also in der Nähe des sogen. absoluten Siedepunktes. In der Litteratur finden sich darüber widersprechende Angaben. Altschul[1]) hat gefunden, dass alle von ihm untersuchten Substanzen bei langsamer Abkühlung eine rotbräunliche Färbung zeigten, und ist daher genötigt, genau so, wie es Guthrie und Rothmund bei Flüssigkeitssystemen thun, als Kriterium für den kritischen Zustand den Punkt anzunehmen, „bei welchem der an Stelle der glänzenden Fläche sich bildende Nebel verschwindet, wie auch das Auftreten der ersten undurchsichtigen Trübung". Avenarius[2]) und Wesendonck[3]) haben auch die Trübung beobachtet, ersterer bei Äther, letzterer bei Kohlensäure. Dagegen behauptet Galitzine[4]), dass „bei sehr langsamem und regelmässigem Abkühlen die viel besprochene eigentümliche Nebelbildung kein notwendiger Bestandteil der Erscheinung ist." Derselben Ansicht ist auch Hirsch[5]): „Bei zu rascher oder ungleicher Temperaturänderung, bei Strömungen, kurz bei der geringsten thermischen oder mechanischen Störung treten die bekannten Nebel-, Wolken- und Regenbildungen auf, die bei der reinen Erscheinung fehlen." Es ist anzunehmen, dass sich diese Behauptungen auch auf die Opalescenzerscheinung ausdehnen.

Ich habe Äther und Benzol in zugeschmolzenen Röhren bis über

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 578. 584 (1893).
[2]) Pogg. Ann. **151**, 306 (1874). [3]) Diese Zeitschr. **15**, 262 (1894).
[4]) Wied. Ann. **50**, 544 (1893). [5]) Drudes Ann. **1**, 657 (1900).

die kritische Temperatur erhitzt und dann sowohl unter Rotieren, wie auch in der Ruhelage so langsam, als es ein Luftbad gestattete, abgekühlt. Die Flüssigkeiten zeigten einen bläulichen Schimmer, der aber viel schwächer war, als die kritische Trübung bei Flüssigkeiten. Kohlensäure fand ich ziemlich stark opalisierend, da aber der Versuch nicht ganz rein war, so will ich ihm keine besondere Bedeutung zumessen. Eine störende Komplikation bilden die Konvektionsströme, welche besonders bei hohen Temperaturen ins Gewicht fallen. Bei Kohlensäure wären sie zu vermeiden.

Die kritisch getrübten Medien stellen ein sehr geeignetes Objekt dar zum Studium der Gesetze der falschen inneren Dispersion. Sie teilen mit den gewöhnlichen trüben Medien nicht nur das gesamte Aussehen der Trübung, sondern auch die Eigenschaft, das reflektierte Licht in der zum Strahle senkrechten Ebene zu polarisieren. Die von mir benutzte kolorimetrische Methode wäre durch die viel empfindlichere bolometrische zu ersetzen. Statt des weissen Lichtes müsste man eng begrenzte Spektralgebiete anwenden, dann wäre die Möglichkeit gegeben, das Gesetz von Lord Rayleigh zu prüfen, nach welchem die Intensität des reflektierten Lichtes umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ist. Aus der Veränderlichkeit der Transmissionskoëffizienten mit der Temperatur könnte man vielleicht irgend welche bestimmtere Schlüsse ziehen auf das innere Gefüge der kritisch getrübten Medien.

Herr Dr. Giessler hatte die Freundlichkeit, die trüben Medien unter dem Mikroskop zu untersuchen. Die Kolophoniumsuspension musste beträchtlich getrübt sein, ehe man bei 1100-facher linearer Vergrösserung etwas zu sehen bekam. Der Trübungsgrad war ungefähr der einer kritischen Trübung in 0·10—0·15° Entfernung vom kritischen Punkte. Da es aber nicht leicht wäre, die Temperatur der gesamten Versuchsanordnung genügend zu regulieren, und ausserdem Hundertstelgrade ganz gewaltige Veränderungen in der Trübung hervorrufen, so haben wir uns darauf beschränkt, die Kolophoniumsuspension näher anzusehen. Die frisch dargestellte Flüssigkeit wurde vor dem Versuche filtriert. Es zeigte sich unter dem Mikroskop das ganze Feld mit Tröpfchen von ganz runder Form besäet. Die Tröpfchen lagen merkwürdigerweise ganz ruhig und zeigten nicht die Brownsche Bewegung. Sie waren in verschiedenen Grössen vertreten und hatten einen mittleren Durchmesser von $25 \cdot 10^{-5}$ mm. Das wäre eine Grössenordnung, welche nicht mehr als um das Fünffache die von Lobry de Bruyn[1]) ange-

[1]) Rec. des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 251 (1900).

nommene $5 \cdot 10^{-5}$ mm übertrifft. Die getrübten Gläser, welche ich als Vergleichsobjekt benutzt habe, zeigten auch bei diesen starken Vergrösserungen keine Inhomogenität. Die trübenden Teilchen wären somit als noch viel kleiner anzusehen.

VI. Zusammenfassung.

1. Der Sättigungspunkt lässt sich bei Isobuttersäure—Wassergemischen für Konzentrationen, die um etwa 9—10 % nach beiden Seiten von der kritischen abweichen, auf 0·01—0·02° genau bestimmen. Diese Genauigkeit ist höchst wahrscheinlich auch bei anderen Systemen zu erreichen.

2. Die Eigenschaften der Isobuttersäure—Wassergemische sind auch im kritischen Gebiete durch die Temperatur und Zusammensetzung eindeutig bestimmt. Die kritische Trübung ist im Gegensatz zu derjenigen in einer Kolophoniumsuspension zeitlich unveränderlich. Die Reibung, Leitfähigkeit und das Volum ändern sich nicht mit der Zeit. Auch dieses Verhalten gilt voraussichtlich ganz allgemein.

3. Der Trübungsgrad und Temperaturkoëffizient der inneren Reibung zeigen eine sehr starke Zunahme im kritischen Gebiete und stehen miteinander in einem innigen Zusammenhange. Bei konstantem Temperaturabstande von den Sättigungspunkten ergiebt sich für die kritische Konzentration ein Maximum des Temperaturkoëffizienten der Zähigkeit; es erscheint höchst wahrscheinlich, dass dieses Maximum mit dem Maximum der Trübung zusammenfällt.

Die Ausdehnungskoëffizienten, wie auch die Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit und der Brechungsexponenten bleiben fast konstant bis zu den Sättigungspunkten, stehen somit im Gegensatz zu der Trübung und Reibung.

Das ternäre System: Benzol—Wasser—Essigsäure, zeigt gleichfalls ein Ansteigen der Reibung im kritischen Gebiete der Isotherme für 24·65°.

Es wurde gefunden, dass im Einklang mit schon bekannten Thatsachen die Fluidität und Leitfähigkeit im System Isobuttersäure—Wasser von Temperatur- und Konzentrationsänderungen in sehr ungleichem Masse affiziert werden, indem die Fluidität viel grösseren Änderungen unterliegt.

Die Refraktionskonstanten, somit auch Brechungsexponenten der getrübten Mischungen zeigen nur minimale Abweichungen von den nach dem additiven Verhalten für ein klares Gemisch zu erwartenden Werten.

4. Es wurden die verschiedenen Annahmen über die Natur der kritisch getrübten Medien erörtert.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1899—1901 im Physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. W. Ostwald, spreche ich für seine Anregung und Unterstützung während der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen innigsten Dank aus. Ich danke gleichfalls den Herren Assistenten Dr. Bredig und Dr. Luther für ihre Ratschläge und das Interesse an meinen Untersuchungen.

Leipzig, den 12. März 1901.

Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren.

Von

Eberhard Brauer.

(Mit 29 Figuren im Text.)

Übersicht:

A. Einleitung.

Wie Prof. Ostwald schon am Ende seiner ersten Abhandlung[1]): „Über die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren" berichtete, fallen mit diesen Perioden auch solche im elektrischen Verhalten zusammen. „Verbindet man mit dem sich auflösenden Metalle und einer in dieselbe Flüssigkeit tauchenden platinierten Platinplatte ein Elektrometer oder Galvanometer, so macht es ganz ähnliche Schwankungen wie der Schreibhebel des Druckmessers." Im Anschlusse hieran war eine Kurve veröffentlicht worden, die diese Schwankungen zum Ausdrucke brachte.

Späterhin hat Professor Ostwald auch die Gleichzeitigkeit der chemischen und elektrischen Wirkung nachgewiesen[2]) und mit Hilfe einer dort beschriebenen einfachen Vorrichtung einer grösseren Zuhörerschaft vorgeführt. Die elektrische Erscheinung eilte der Gasentwickelung etwas voraus, was sich ohne weiteres aus dem schädlichen Raume im Gasentwickler erklärt. Im übrigen entsprachen die Perioden des Galvanometers und des Druckschreibers einander vollständig, und es ergab sich dabei, dass das „schwingende" Chrom im trägen Zustande kathodischer, im thätigen Zustande anodischer ist als das „nichtschwingende" Metall. Der Unterschied wurde zu 0·1 Volt angegeben.

---

[1]) Königl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **25** der math.-naturw. Klasse, Nr. 4, 249 (1899) und Diese Zeitschr. **35,** 33 (1900).

[2]) Königl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **26** der math.-naturw. Klasse, Nr. 2, 35 (1900) und Diese Zeitschr. **35,** 204 (1900).

Prof. Ostwald hatte die Liebenswürdigkeit, mich zu einigen Hilfeleistungen bei diesen Versuchen heranzuziehen; ihm verdanke ich auch die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, in der versucht werden sollte, in die Natur der beim Chrom vorhandenen Eigentümlichkeiten einzudringen. Bei dem Versuche ist es allerdings nur geblieben. Denn durch die Ergebnisse der bisher angestellten Experimente scheint eine Deutung der Erscheinung noch nicht gegeben. Die Erwägung jedoch, dass ein unbeteiligtes Auge oft einfacher und genauer sieht, wird eine Veröffentlichung des bisher Beobachteten schon jetzt rechtfertigen, auch ehe noch die Natur der Eigentümlichkeiten klar liegt.

B. Benutzte Methoden der selbstthätigen, fortlaufenden Aufzeichnung.

1. Allgemeines.

Die Erscheinung, die zur Beobachtung kam und aufgezeichnet wurde, war der in der Stärke regelmässig wechselnde Strom einer Chromzelle, d. h. einer Zelle mit Elektroden aus Chrommetall, deren eine in diesem Falle konstante, die andere periodisch wechselnde elektromotorische Kraft gegenüber der Zellenflüssigkeit hatte. Anfänglich[1]) war die „schwingende" Chromelektrode mit einer Gegenelektrode aus Platin zu einer Zelle kombiniert worden. Hierbei fliesst durch die Zelle und den geschlossenen äusseren Stromkreis dauernd ein Strom von konstanter Richtung, zu dem die Schwankungen sich nur hinzufügen. Wählt man aber als Gegenelektrode Chrommetall von einer Sorte, die keine Schwingungen zeigt, sondern sich gleichmässig wie etwa Zink in der Zellenflüssigkeit auflöst, so erhält man eine Anordnung, bei der sich nur die Schwankungen des Stromes abzeichnen. Es ist also hierbei der Ballast des Dauerstromes vermieden. Dies ist der Typus der Zellen, die in dieser Arbeit zur Untersuchung kamen.

Noch ehe die Arbeit in Angriff genommen war, wurde von Herrn Prof. Ostwald vorgeschlagen, die periodischen Erscheinungen im elektrischen Verhalten des Chroms nicht mit Hilfe von einzelnen Messungen in bestimmten Zeitabständen, sondern in einer kontinuierlichen Kurve festzulegen, was ja den unbestrittenen Vorzug hat, dass das Ergebnis grossenteils unabhängig vom Beobachter und unter Zeitersparnis erhalten wird. Mit der Entwickelung der Chemie zu einer rationellen Wissenschaft hängt es zusammen, dass dieses automatische Prinzip heutzutage mehr und mehr Anwendung findet, und im folgenden wird Gelegenheit sein,

[1]) Vergl. Citat auf Seite 441.

ein paar solche Apparate, wie sie auch speziell für die vorliegende Aufgabe konstruiert worden sind, aus der Litteratur anzuführen. Es sei jedoch bemerkt, dass die Aufführung auf Vollzähligkeit ganz und gar keinen Anspruch macht.

Obgleich also die Aufgabe, elektromotorische Kräfte, bez. Stromstärken, zu registrieren, und ihre Lösung nicht neu ist, so ist es vielleicht doch nicht unnütz, einige Worte allgemeinerer Bedeutung darüber zu sagen. Wie für alle automatisch registrierenden Messinstrumente, so gelten auch für diesen Zweck folgende Grundsätze.

1. Es darf nur ein sehr geringer Bruchteil der bei der Entstehung der zu registrierenden Erscheinung frei werdenden Energiemenge für die Bethätigung des messenden Instrumentes, als welche in letzter Linie wohl einzig mechanische, und zwar Lagenenergie, in Frage kommt, vernutzt werden, will man nicht die zu messende Erscheinung durch Bethätigung des Messinstrumentes zu merklich verändern.

2. Der die Niederschrift besorgende Teil wird ebenfalls um so besser arbeiten, um so vollkommener und reiner alle Einzelheiten zur Darstellung bringen, je weniger von der auf den (ganz allgemein gesprochen) schreibenden Zeiger verwandten Energie zum Schreiben selbst nötig ist.

3. Es ist zur Darstellung des Verlaufes der Änderungen einer bestimmten Grösse mit der Zeit auf einer Schreibfläche [1]) ausser der durch die „Zeiger“bewegung markierten Koordinate noch die Fortführung der Unterlage gegen den schreibenden Apparat oder das Umgekehrte als andere Koordinate erforderlich. Von diesen beiden Möglichkeiten ist das erstere Verfahren, die Fortführung der Unterlage, das häufigste, da der meist feiner gearbeitete schreibende Apparat Sicherung gegen störende mechanische Einflüsse verlangt, die in der Regel nur leicht bei Fixierung am Experimentiertische geboten werden kann. Doch kommt die Festlegung der Schreibfläche gelegentlich auch vor, z. B. beim Zeichnen von Geschosskurven.

Die hier niedergelegten Sätze sind nicht neu. Es liegen ihnen Gedanken vor allem von Luther zu Grunde, welcher sich über das erste Prinzip besonders in seiner 1899 gehaltenen, bisher nicht veröffentlichten Probevorlesung ganz allgemein ausgesprochen hat.

Mit Beschränkung auf die vorliegende Aufgabe, elektromotorische Kräfte zu registrieren, sei zu diesen Punkten noch folgendes ausgeführt.

---

[1]) Von anderen Registrierverfahren als solchen mit Schreibfläche, z. B. dem neulich veröffentlichten Nernst- v. Liebenschen Prinzip, soll hier abgesehen werden, obgleich auch für sie das Gesagte mutatis mutandis gilt.

Zu 1. Theoretisch kann man hier zwei Arten von Messinstrumenten unterscheiden, solche mit einmaligem Energieverbrauch für eine bestimmte Einstellung (Quadrant- und Quecksilberelektrometer) und solche mit dauernder Energievernutzung (Galvanometer). Bisher habe ich die Untersuchungen nur mit der letzteren Art ausgeführt. Versuche, die darauf gerichtet waren, Instrumente der ersten Art, die übrigens in der Praxis doch alle ein dauerndes Minimum von Energie vernutzen, zum Registrieren heranzuziehen, sind mir bisher nicht gelungen[1]. Es wurde daher, wie es schon ganz zu Anfang durch Professor Ostwald selbst geschehen war, zum Galvanometer gegriffen[2].

Wendet man ein solches Messinstrument an, so kann man zwei Wege einschlagen. Entweder dient der „Zeiger" selbst gleich zur Angabe der gemessenen Grösse. Oder es wird durch einen Anschlag, der den Zeiger an seiner freien Einstellung verhindert, eine Vorrichtung, welche die auf das Messinstrument verwendete Energie zu kompensieren gestattet, von aussen automatisch so lange bethätigt, bis das Instrument wieder auf Null steht. Bei der letzteren Verwendung nennt man das Messinstrument Nullinstrument und stellt es in den Gegensatz zu denen der ersteren Art, den Anzeigeinstrumenten. Versteht man aber unter „Messinstrument" alle Teile der messenden Anordnung, so verschwindet der Unterschied, denn auch die Anzeigeinstrumente sind nach dem Kompensationsprinzip gebaut. Der zur Messung verwendete Bruchteil der zu messenden Energie wird hierbei nur nicht durch dieselbe (elektrische) Energieart kompensiert, sondern erst in mechanische verwandelt und diese dann durch eine Feder- oder Schwerkraft ausgeglichen. Beide Arten von Instrumenten gleichen sich also darin, dass die abgezweigte und zur Messung benutzte Energiemenge irgendwie kompensiert — verglichen — und durch diese Kompensation ein beweglicher Zeiger auf fester Skala bewegt wird. Unterschieden sind sie dadurch, dass in dem einen Falle mechanisch, in dem anderen elektrisch kompensiert — verglichen — wird. Nullinstrumente sind also beide Anordnungen, die der ersteren Art mechanische, die der letzteren elektrische.

---

[1]) Doch wird in der experimentellen Physiologie das Quecksilberelektrometer zum Angeben von Potentialänderungen einer Stromquelle, allerdings von grossen Amplituden und schnellen Wechseln und auch nur während weniger Sekunden benutzt; das Registrieren geschieht hierbei durch Photographieren der Quecksilbersäule des Elektrometers. Vergl. u. a. Einthoven, Onderz. Physiolog. Laborat. Universität Leiden (2) IV. 1890. Vorber. in Pflüg. Arch. **57**, 619 (1894); ferner auch: Traité de physique biologique **1**, 99 und Rapp. Congrès intern. de phys. **3**, 264.

[2]) Vergl. die Versuchsbeschreibungen in den Abschnitten B. 2 und 3.

Zur Registrierung kann man beide Gruppen von Instrumenten verwenden; man bringt den „Zeiger" des Instruments zum Schreiben. Mit der ersteren Art wurde in dieser Arbeit vorgegangen; auf die andere Art werden nach den Angaben von Callendar kurvenschreibende Messinstrumente für verschiedene Zwecke gebaut[1]).

Zu 2. Was die schreibende Vorrichtung selbst angeht, so ist unter 2. darauf hingewiesen worden, dass es hier ebenso wie bei 1. sehr wichtig ist, dass die zur Niederschrift verwendete, vom Apparat gelieferte Energie wieder nur einen ganz geringen Bruchteil der den Apparat selbst bethätigenden Energiemenge ist. Notwendig nimmt die Kraft der Einstellung mit der Annäherung an die Gleichgewichtslage ab, und ist nun der zur Niederschrift abgeführte Teil beträchtlich, so wird nicht nur die Einstellung merklich verzögert, sondern auch verschoben, je nach der Seite, von der sie erreicht werden soll, und Einzelheiten werden dabei an ihrer Darstellung gehindert. Es erschien z. B. ganz unmöglich, empfindliche, d. h. mit einem Minimum von Stromenergie arbeitende Galvanometer unmittelbar mittels Feder und Tinte eine geschlossene Kurve schreiben zu lassen, wie es z. B. der Druckschreiber von Professor Ostwald thut. Alle möglichen Schreibunterlagen ausser den mannigfaltigen Papiersorten, wie Glas, Celluloid, boten der Glasfeder immer noch zu grosse Reibung dar, ja es genügte schon, dass Feder und Unterlage durch ein Tintentröpfchen verbunden waren, ohne sich zu berühren, um die Feder ausser bei grossen Änderungen der elektromotorischen Kraft festzuhalten. In der Technik, wo es auf einige Watt elektrischer Energie nicht viel ankommt, ist das unmittelbare stetige Schreiben leicht möglich.

Doch giebt es noch andere Wege, eine stetige Kurve „schreiben" zu lassen; z. B. wird auf dem folgenden eine solche erhalten.

Der Zeiger des Galvanometers trägt nicht eine Schreibfeder, sondern eine Vorrichtung, mit deren Hilfe ein Lichtstrahl entweder direkt oder durch ein photographisches Objektiv zur Übertragung der Zeigerbewegungen auf eine geeignete Unterlage (lichtempfindliches Papier) benutzt wird[2]). Falls der Zeiger durch diese Vorrichtung (Schirm mit Spalt oder Loch, lichtreflektierendes Drahtstück) nicht zu sehr belastet wird, und das Galvanometer dadurch nicht an Empfindlichkeit einbüsst, giebt diese Methode gute Resultate. Es ist während der „photo-

[1]) Katalog der Gesellsch. f. wissenschaftl. Instrumente, Cambridge.

[2]) So z. B. von Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **49**, 347 (1891) und Reinders, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 113 (1900).

graphischen" Versuche nicht daran gedacht worden, den Zeiger durch einen Spiegel zu ersetzen, der einen Lichtstrahl nach wechselnden Richtungen reflektiert. Dass dies unterblieb, lag weniger daran, dass ein Bedürfnis nach grösserer Empfindlichkeit vorhanden gewesen wäre; es stellte sich vielmehr die Notwendigkeit heraus, eine sofort sichtbare Kurve zu erhalten, was ja bei der photographischen Aufzeichnung nicht möglich ist.

Das in der Hauptsache verwendete Schreibverfahren war ein Tüpfelverfahren. Man bekommt hiermit keine stetige Kurve, sondern eine Punktenreihe von beliebig schneller Aufeinanderfolge. Diese von Herrn Professor Ostwald angeratene Methode fand ich hernach in der Litteratur schon vor; sie war z. B. von Crova[1]) ebenfalls zur Registrierung schwacher wechselnder Stromstärken benutzt worden; ferner hat sie auch Eingang in die Technik gefunden.

Das Prinzip davon ist, dass der Zeiger, der mit einer Feder bewehrt ist, an und für sich frei über der Schreibfläche schwebt, in bestimmten Zeitabständen aber durch einen geeigneten Mechanismus niedergedrückt wird und so einen Punkt — Tüpfel — macht. Die Kurve ist dann diskontinuierlich, was sich besonders an solchen Stellen zeigt, wo rasche Änderungen der Zeigerstellung auftreten. Anderenfalls ist bei genügend schneller Punktenzahl die entstandene Kurve von einer stetigen nicht zu unterscheiden. Wie die Einrichtung in dem vorliegenden Falle war, ist im übernächsten Abschnitte B. 3. angegeben. Mit der dort beschriebenen Methode wurden ganz befriedigende Ergebnisse erhalten, wenngleich das „Lesen" der Kurven mitunter nicht so einfach ist wie bei den stetigen.

Zu 3. Das oben angegebene dritte Prinzip für den Bau eines registrierenden Instruments bedarf nur weniger Worte. Es betrifft die selbstthätige Zeichnung des Diagramms, der Kurve, nach zwei Koordinaten, von denen die eine, welche die Zeit darstellt und oft durch eine besondere wiederum selbstthätige Vorrichtung in einzelne, gleichen Zeitintervallen entsprechende Strecken zerlegt wird, wobei dann die Fortführung nicht genau gleichförmig zu sein braucht, am einfachsten geradlinig gehalten wird, während die andere Koordinate, die den Änderungen der zu messenden Grösse entspricht, verschiedene Formen haben kann; am meisten kommt wohl die Kreislinie vor, deren Radius dann mit dem Zeiger von gleicher Länge ist. Zur Ablesung kann man sich, falls nicht wie bei technischen Apparaten (z. B.

---

[1]) Compt. rend. **125**, 804 (1897).

auch registrierenden Thermometern und Barometern) diese Ordinaten gleich netzartig eingetragen sind, ein Ablesenetz auf ein durchsichtiges Stück Glas oder Celluloid aufzeichnen und so die Ordinaten einzelner Punkte unmittelbar bestimmen.

Die selbstthätige Markierung von regelmässigen Zeitabständen enthebt, wie schon erwähnt wurde, der Sorge für eine ganz gleichmässige Fortführung der Schreibunterlage, die wohl bei kurzer Beanspruchung leicht zu erreichen, bei längerer jedoch schwierig ist. In meinem Falle ging das benutzte Uhrwerk für meine Zwecke gleichförmig genug, um keine erheblichen Schwankungen erkennen zu lassen. Bei genaueren, etwa Längenmessungen der beobachteten Erscheinung, muss jedoch darauf geachtet werden.

Die Arten der Mitnahme und geradlinigen Führung der Schreibunterlage sind ausserordentlich mannigfaltig. Die bei den vorliegenden Versuchen benutzte ist dieselbe, die Professor Ostwald bei seinen eingangs citierten Versuchen benutzte.

2. Photographische Methoden.

Der erste Versuch, die Aufzeichnung durch einen Lichtstrahl zu bewirken, war folgender. Aus einem von einer beinahe punktförmigen Lichtquelle (Gasglühlicht mit gelochtem Schirm) kommenden Strahlenbündel, das durch eine Linse im Abstande der Brennweite parallel gerichtet war, wurde durch den beweglichen Galvanometerzeiger an wechselnden Stellen ein Strahl entnommen. Zu diesem Zwecke trug der Zeiger eine geschlitzte, ziemlich dünne Glimmerplatte, die durch Russ und etwas schwarzen Lack bis auf den etwa 1 mm breiten Schlitz undurchsichtig gemacht worden war. Dieses so ausgerüstete Zeigerende bewegte sich vor einem horizontalen, zum beweglichen Schlitze also lotrechten zweiten Schlitze von ebenfalls 1 mm Breite hin und her, der in einem undurchsichtigen Schirme angebracht war. Auf diese Weise erhält man einen immer sich selbst parallel und längs einer Geraden sich verschiebenden Lichtstrahl, der weiterhin auf ein Stück photographisches Papier traf und darauf einwirkte. Das Papier war auf einer ähnlichen Walze aufgewickelt, wie der „Chemograph“[1]) hat; diese Walze wurde einerseits durch ein Uhrwerk einmal in der Stunde um sich selbst gedreht und andererseits längs ihrer Axe gleichförmig (2 cm in der Stunde) vorwärts gezogen, was mit Hilfe eines anderen

[1]) Vergl. die Citate auf Seite 441.

Uhrwerks erfolgte. Die nähere Beschreibung dieser Anordnung ist später ausführlich wiedergegeben, und es wird hier auf sie verwiesen. Man erhält dann eine Spirale der photographischen Einwirkung, die sich beim Abnehmen des Papiers als eine Reihe von unter sich parallelen gegen den Rand des Papiers schiefen geraden Linien auflöst, falls das Galvanometer nicht thätig ist. Macht der Galvanometerzeiger jedoch infolge wechselnder Stromstärken in der Drahtspule Schwankungen, so müssen diese auch auf dem Papier als Abweichungen von der Geraden sich abbilden.

So, wie der Apparat jetzt eingerichtet war, konnte er an einer etwas abgeblendeten Stelle des tageshellen Zimmers aufgestellt werden, wenn es möglich war, wenig empfindliches Papier, z. B. Veloxpapier, zu benutzen. Es stellte sich aber heraus, dass auch bei der hellsten Licht-

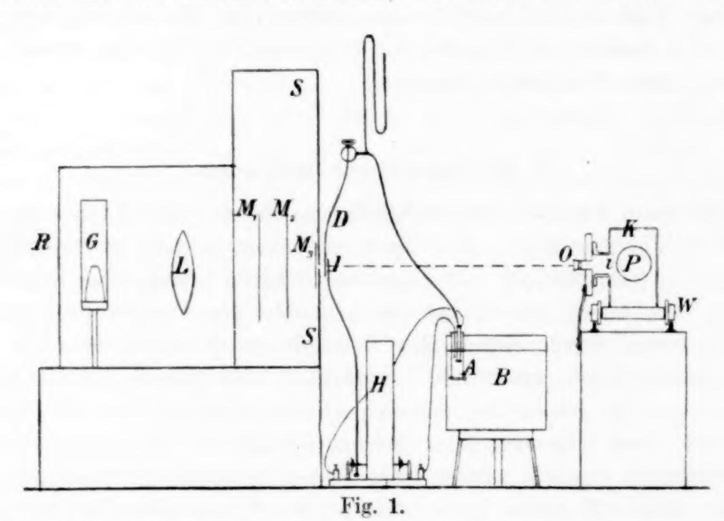


Fig. 1.

quelle, die sich ohne allzuviel Kosten tage- und wochenlang verwenden liess, die Umlaufsgeschwindigkeit der Walze und damit die Papiergeschwindigkeit noch immer zu gross derjenigen gegenüber war, welche nötig gewesen wäre, einen entwickelbaren Eindruck auf dem Papier hervorzurufen. Vergrösserung des leuchtenden „Punktes", Verbreiterung des Spaltes auf den beiden sich bewegenden Schirmen bewirkten naturgemäss Undeutlichkeit des Bildes; eine Verminderung der Walzenumlaufgeschwindigkeit hätte die Schwankungen der Kurve nicht gut zum Ausdrucke gebracht. Es blieb daher nur übrig, das photographische Papier empfindlicher zu wählen. Damit war aber der Nachteil verknüpft, dass nicht mehr im tageshellen Zimmer gearbeitet werden

konnte; es musste jetzt das Dunkelzimmer zu Hilfe genommen werden. So wurde denn dahin übergesiedelt, und zugleich erhielt der Apparat folgende Gestalt (Fig. 1), die dem Stande und Zwecke der damaligen Versuche entsprechend erlaubte, die Kurve des elektrischen Verhaltens mit der des entwickelten Wasserstoffs zusammen abzubilden. Wie die Zelle dazu eingerichtet war, ist in Abschnitt C. beschrieben.

Das Beleuchtungssystem bestand aus einer Gasglühlichtlampe G, die auf einem Stativ verstellbar war, ferner aus einem parabolisch gebogenen Reflektor aus Weissblech $\boldsymbol{R}$, einer Sammellinse $\boldsymbol{L}$ und zwei bis drei Mattscheiben $\boldsymbol{M_1}\ \boldsymbol{M_2}\ \boldsymbol{M_3}$, deren letzte unmittelbar am Schwarzblechschirme $\boldsymbol{S}$ befestigt war. Dieser war an beiden Seiten zurückgebogen und schloss mit dem Reflektor zusammen den Lichtraum ringsum ab. Nur nach oben strahlte Licht aus, das an der ziemlich hohen Zimmerdecke diffus reflektiert wurde; von dorther konnte es jedoch nicht auf das photographische Papier wirken.

Der Schirm $\boldsymbol{S}$ enthielt etwa in halber Höhe ein rechteckiges Loch, das auswechselbar mit einem genau gearbeiteten Schlitz versehen wurde. Der Schlitz wurde dadurch erhalten, dass zwei etwa 1 mm dicke Bandmessingstücken, mit ihren hohen Kanten gegeneinander unter Zuhilfenahme von Schmirgel eingeschliffen und dann parallel zu einander in der Entfernung 0·5 bis 1 mm auf Blechstücke aufgelötet wurden. Die Mattscheiben $\boldsymbol{M}$ sorgten für genügend gleichmässige Verteilung des Lichtes längs des Spaltes.

Vor diesem bewegten sich zwei geschwärzte Glimmerblättchen mit senkrechten Schlitzen von derselben Breite, wie der grosse horizontale Schlitz. Deren eines bildete das Ende eines Druckschreiberhebels $\boldsymbol{D}$ von derselben Form, wie ihn Prof. Ostwald bei seinen Versuchen anwandte[1]). Das andere Blättchen war an der Spitze des Galvanometerzeigers angebracht. Beide behinderten sich in ihren Bewegungen nicht und waren so gross bemessen, dass bei normalen Schwankungen der beiden Hebelarme von dem beleuchteten Spalte immer nur zwei Punkte zu sehen waren, die sich längs einer Geraden hin und her zu bewegen schienen, doch so, dass sie sich niemals decken konnten.

Als Strommesser wurde ein Milliampèremeter $\boldsymbol{H}$ benutzt, das nach dem Prinzip von d'Arsonval und mit Achatspitzenlagern und Platiniridiumrichtfedern gebaut war; es hatte einen Widerstand von ungefähr 150 Ohm und besass den Vorzug vollständiger Aperiodizität. Der Zeiger wurde durch ein Gegengewicht eben kompensiert.

---

[1]) Loc. cit.

Mittels einer einstellbaren Linse *O* wurde von den beiden beweglichen Lichtpunkten *I* auf der mit hochempfindlichem Papier bespannten Walze *P* an der Stelle *i* ein Abbild erzeugt, das in die Längsrichtung der Walze zu liegen kam. Diese war einerseits am Stundenzeiger eines Uhrwerkes U_1 (Fig. 2) befestigt, andererseits lief sie in einem Spitzengegenlager. Das Ganze stand auf einem Wagen, dessen vier Räder *V* mit Spurkranz versehen waren und auf zwei aus ⊥ Eisen gefertigten, genau gerichteten und geschliffenen Schienen *N* liefen. Durch ein zweites Uhrwerk U_2, dessen Stundenzeiger einen cylindrischen Dorn von beliebiger Dicke trug, auf den sich der Faden *F* aufwickelte, wurde der Wagen in Bewegung gesetzt. Je nach dem Umfange dieses Dornes bewegte er sich in der Stunde eine bestimmte Strecke, gewöhnlich 2 cm, vorwärts. Als Faden diente ein ausgeglühter feiner Kupfer- oder Silberdraht (von der Umspinnung einer Violin-G-Saite), da, wie sich herausstellte, ein Flachs- oder Baumwollfaden die Bewegung nur ruckweise übertrug. Das ziemlich schwere Gegengewicht *E* sorgte für die nötige Spannung des Fadens. Das Aufwickeln des Drahtes geschah in regelmässigen, nebeneinander liegenden Spiralen. Um den Wagen in die Anfangsstellung zurückzubringen, war es nur nötig, durch Lüften des aufgesetzten und durch Reibung festgehaltenen Dornes diese gegen die Stundenaxe zu vermindern; der Wagen rollte dann von selbst zurück. Ebenso konnte er an eine beliebige Stelle seiner Bahn gebracht werden.

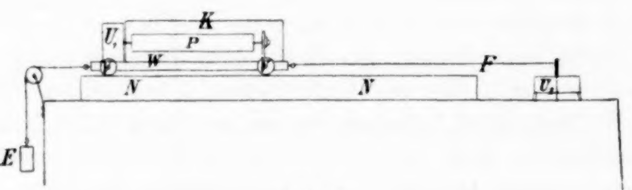


Fig. 2.

Die Walze war durch den Pappkasten *K*, der leicht abgenommen und sicher wieder aufgesetzt werden konnte, gegen eindringendes Licht vollständig geschützt. An der den Lichtpunkten zugewendeten Stelle hatte er einen Vorbau, der mit einem ebenen, breit geschlitzten Stück Blech abschloss, gegen das sich ein mit Sammt beklebtes Brett leicht federnd lehnte, welches in der Mitte ein Loch und darin verschiebbar das Adjektiv *O* hatte. Auf diese Weise wurde eine photographische Kammer erhalten, in der das durch das Adjektiv *O* erzeugte und mittels einer an die Walze angelegten kleinen Mattscheibe eingestellte Bild

beim Laufenlassen der zwei Uhrwerke beständig regelmässig auf dem lichtempfindlichen Papier wanderte.

Die schon erwähnte Walze war aus hartem Holz gefertigt, 20 cm lang und 12 cm im Umfange. In der Längsrichtung trug sie einen tiefen Schlitz von 1 mm Breite. Diese Masse der Walze boten den Vorteil, dass käufliche Papiergrössen (13 × 18 cm) benutzt werden konnten, ohne dass sie erst zugeschnitten werden mussten. Die Befestigung des Papiers geschah folgenderweise. Ein Blatt photographischen Papiers von der Grösse 13 × 18 cm wurde zwischen zwei scharfkantige Pappdeckel von genau 12 cm Breite derart gelegt, dass beiderseits je 0·5 cm hervorragten, die nach der Rückseite des Papiers zu scharf umgebogen wurden. Darauf wurde dieses so behandelte Papierstück derart um die Holzwalze gelegt, dass die abgebogenen Ränder in den Falz kamen, wo sie durch ein schwaches, keilförmig zugefeiltes Stück Bandmessing von 21 cm Länge festgehalten wurden. Die Walze war auf diese Weise bis auf 0·5 mm Breite, d. i. 0·4% des Umfanges, glatt mit lichtempfindlichem Papier überzogen. Sie wurde dann an die Axe des Uhrwerkes U_1 fest angeschraubt, die Spitzengegenlagerung wurde angebracht und der Wagen zugedeckt. Alles dies konnte bei etwas Übung leicht im Dunkelzimmer, sogar ohne rotes Licht, ausgeführt werden.

Ebenso einfach war das Abnehmen des Papiers. Der Wagen wurde von seinen Schienen entfernt, nachdem Zugdraht und Gegengewicht abgehängt worden waren; dann wurde der Deckel abgehoben, die Walze losgelöst und der messingene Keilverschluss an dem einen hervorragenden Ende herausgenommen, worauf das Papier sich leicht ablösen und in den Entwickler bringen liess. Gute Resultate erzielte ich mit N. P. G.-Glanzpapier in starkem Metol-Hydrochinonentwickler. Nach dem Entwickeln, Fixieren und Auswaschen wurden die Blätter auf eine Spiegelglasscheibe aufgequetscht und darauf trocknen gelassen, wodurch alle Unebenheiten des Papiers verschwanden. Die so erhaltenen Kurven waren recht befriedigend; blieben die Lichtpunkte in Ruhe, so waren die entstandenen Linien nahezu gerade; in ihren geringen Abweichungen gaben sie die Fehler des Apparates an.

Als nun eine grössere Anzahl von Blättern mit Doppelkurven hergestellt worden war, und aus ihnen allen hervorging, dass ein Parallelismus zwischen einer Wasserstoffkurve und der gleichzeitigen elektrischen Kurve bestand (vgl. darüber Abschnitt D), erschien es nicht mehr notwendig, beide Kurven zusammen schreiben zu lassen. Es gewann durch das Fortlassen des Druckschreibers einerseits die Chromzelle

(vgl. Abschnitt C) an Einfachheit, andererseits das Galvanometer an verfügbarer Spaltbreite. Es wurde daher der Druckschreiber entfernt und der Galvanometerzeiger mit einem neuen, breiteren Schirm versehen. Jetzt war aber die zu drehende Masse des Galvanometers zu gross und seine Aperiodizität und Empfindlichkeit klein geworden. Es wurde deshalb folgende andere Art ausprobiert, einen längs einer Geraden beweglichen Lichtpunkt herzustellen.

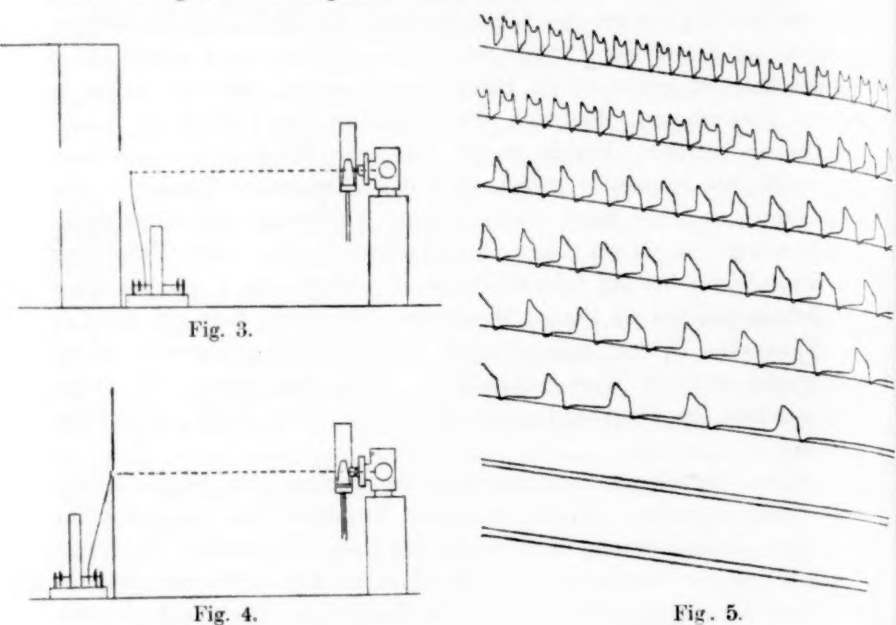


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Die Methode bestand darin[1]), dass eine kleine Platinkugel vor einem schwarzen Hintergrund durch kräftiges Beleuchten von vorn selbst zur Lichtquelle wird, die genügt, auf der photographischen Platte ein Bild hervorzubringen. Die Anordnung geht aus Fig. 3 hervor. Die schwarze Fläche wurde durch die Öffnung zu einem grösseren dunkel gehaltenen Raume gebildet. Diese Art bewährte sich recht gut.

Es wurde auch folgendes versucht. Ein Schirm wurde mit schwarzem Sammt beklebt und nur ein enger, horizontaler Schlitz darin freigelassen (Fig. 4). Hinter diesem Schlitze im Dunkeln stand das Galvanometer mit einem Stück auf Hochglanz polierten Platindrahtes an

[1]) Eine ähnliche Anordnung, nämlich eine glänzende, beleuchtete Stahlkugel, wandte Wheatstone bei einem von ihm konstruierten Photometer an (Winkelmann, Physik 2¹, 463.

der Spitze des Zeigers. Wurde das Ganze von vorn beleuchtet, und zwar so, dass mit Hilfe von Blenden der grösste Teil des Schirmes dunkel blieb, so resultierte bei fast voller Empfindlichkeit des Galvanometers eine feine glatte Kurve. Allerdings wurde der Grund nicht völlig weiss erhalten. Fig. 5 stellt eines der so erhaltenen Blätter dar. Die darauf ausser der Kurve noch sichtbare gerade Linie schrieb der Apparat selbst, indem bei der Nulllage des Zeigers am Schirme ein kleines Endchen Platindraht befestigt wurde, der von der beleuchtenden Lampe ebenfalls Licht empfing.

3. Mechanische Methoden.

Es stellte sich beim Arbeiten mit den Methoden des vorigen Abschnittes, den photographischen Methoden, mehr und mehr die Notwendigkeit heraus, den Verlauf des Versuches selbst von Zeit zu Zeit beobachten zu können, sollte nicht unnütz Zeit und Material verbraucht werden. So klar und schön die photographischen Aufzeichnungen an sich waren, so erschien doch der Vorteil der unmittelbaren Sichtbarkeit des Geschriebenen grösser, und es wurde später wieder zu einem Tüpfelapparat gegriffen, wie er ähnlich ganz zu Anfang der elektrischen Versuche verwendet worden war. Schon oben (Abschnitt B, 1) war gesagt worden, dass eine mit Tinte unmittelbar geschriebene glatte Kurve bei den geringen elektrischen Strömen nicht möglich zu sein schien.

Der eben erwähnte erste Apparat, mit dem die von Prof. Ostwald[1]) veröffentlichte Kurve der elektrischen Schwankungen geschrieben worden war, hatte folgenden Bau. Die Stundenzeigeraxe einer Weckeruhr war mit einem Holzcylinder versehen, der die Fortführung eines Papierstreifens in der beim „Chemographen[2]) beschriebenen Art besorgte. Die Axe des Sekundenzeigers trug auswechselbar ein Zahnrad von der Form in Fig. 6, auf dessen Rande ein kleines Röllchen lief, das an einem um eine Axe drehbaren Hebel so befestigt war, dass ein Ende desselben regelmässige Schläge gegen den Stundencylinder hin ausführte[3]). Je nachdem ein Rädchen mit 1, 2, 3 oder 6 Zähnen aufgesetzt war, konnten Zeitintervalle von 60, 30, 20 oder 10 Sekunden

[1]) 1. Abhandl. über das Chrom, loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Die gleiche Einrichtung aber nur mit einem Zahne auf dem Rade wandte Crova bei seinem oben citierten (Seite 390) Registrierapparate an.

markiert werden. Der Hebel, der in einen zur Cylinderaxe parallelen Stift auslief, drückte dann bei jedem Schlage das mit einer kleinen, tinteführenden Glasfeder bewehrte Ende eines Galvanometerzeigers gegen das langsam vorbei laufende Papier und schrieb so einen Punkt. Je schneller nun bei bestimmter Papiergeschwindigkeit die Punkte aufeinander folgen, je kleiner die Zeitintervalle sind, desto grösser wird die Annäherung der so erhaltenen Punktenreihe an eine kontinuierliche Kurve sein, um so schneller muss aber auch die vorhergehende Einstellung des Galvanometers, um so besser seine Aperiodizität sein. Nun stand als für den Zweck des Schreibens am besten geeignetes Instrument eine sogenannte Stromwage mit Flüssigkeitsdämpfung zur Verfügung. Mit diesem Instrumente waren aber kürzere Zeitintervalle als 10 Sekunden zu bezeichnen nicht möglich; denn hier war bei einigermassen grossen Schwankungen des Zeigers seine Einstellung innerhalb dieser Zeit nicht sicher.

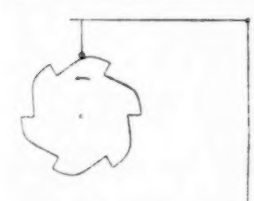


Fig. 6.

Für die meisten der folgenden Versuche diente der jetzt zu beschreibende Apparat, eine Abänderung des eben angegebenen. Da das nunmehr benutzte Galvanometer[1]) in Spitzen lag, konnte es auch in

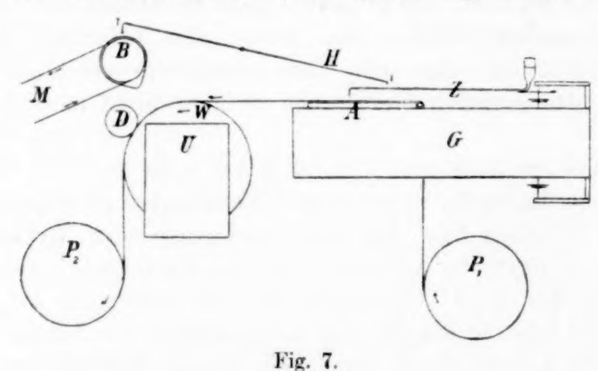


Fig. 7.

horizontaler Aufstellung benutzt werden, was mehrere Vorteile bot. Der grosse Stahlmagnet des Galvanometers G (Fig. 7) trug eine Spiegelglasplatte A, über die ein Papierstreifen von der Rolle P_1 von der Stundenwalze W des Uhrwerks U nach der Rolle P_2 gleichmässig langsam (in der Minute 3 mm) gezogen wurde, wobei das Papier durch federnde Druckrollen D an die Walze angedrückt war. An der Axe des Galvano-

[1]) Dasselbe wie das auf Seite 393 angegebene.

meters war der Zeiger *Z* mit Siegellack befestigt. Er bestand aus einer kleinen Tintenfeder mit sehr lang ausgezogener und zweimal rechtwinklig gebogener Spitze. Diese schwebte in der Ruhelage etwa 2 mm über dem vorbeiziehenden Papierstreifen. Durch eine drehbare Scheibe *B*, die einen Buckel hatte, wie Fig. 10 zeigt, wurde in gewissen Zeitabständen, die durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rades *B* und des zugehörigen Motors *M* bestimmt werden, der Hebel *H*, der rechtwinklig nach hinten umgebogen den Zeiger sonst nicht berührte, nach unten auf einen Augenblick bethätigt und die federnde Glaskapillare mit ihrer Spitze auf das Papier gedrückt, wo sie einen Punkt schrieb. Es gelang so, bei der geschwinden Einstellung des Galvanometers alle zwei bis drei Sekunden Punkte schreiben zu lassen.

Gleich hier noch sei über eine Vereinfachung dieser Anordnung berichtet, die erst gegen Ende dieser Reihe von Versuchen eingeführt wurde. Der Motor und die von ihm betriebene Buckelscheibe wurden durch Wassertropfen ersetzt, die beim Herunterfallen aus mässiger Höhe (40 cm) ihre kinetische Energie an einen federnden, quer über dem Glaszeiger ruhenden, an sich aber starren Draht abgaben und diesen und damit den Zeiger auf einen Augenblick niederdrückten. Zur Regulierung der Tropfenzahl dient besser als ein Hahn, der seine Einstellung mit der Zeit oft sehr merklich ändert, ein passendes Stück Glaskapillare. Neben dem Vorteile einer einfachen Herstellung hat diese Anordnung noch den besonderer Billigkeit im Betriebe, da man mit einem hochgestellten Becherglase von einem Liter Inhalt bei einer Tropfenzahl von zehn in der Minute (also einen aller 6 Sekunden) 4—5 Stunden ausreichen kann. Die Einrichtung bewährte sich gut; durch einen kleinen aufgebogenen Rand kann man sich am Tropfenfänger leicht vor dem Umherspritzen des Wassers schützen.

C. Anordnung der Chromzellen.

In Fig. 1 ist zwischen der Lichtquelle und dem Laufwagen neben dem Galvanometer *H* noch ein Wasserbad gezeichnet, das die Chromzelle *A* enthielt. Als Rührer diente der von Prof. Ostwald in seiner zweiten Abhandlung beschriebene, der auf der Verwendung eines eingeleiteten Stromes von viel Luft mit wenig Wasser und der Bethätigung eines beweglichen Glastrichters im Wasserbade beruht. Statt eines von der Wasserleitung gespeisten Überlaufgefässes war auf einem seitwärts befindlichen Schranke ein fünfliteriges Standgefäss mit Wasser aufgestellt, dessen Vorrat für die Speisung der kleinen Tropfpumpe mehr als

einen Tag ausreichte. Ein Überlaufheber sorgte für konstanten Wasserspiegel im Thermostaten. Die Heizflamme war ringsum abgeblendet, so dass daher kein Licht in den Apparat gelangen konnte.

Im Thermostaten befand sich ein kleines Becherglas; darin (Fig. 8) hing die eine Elektrode, sowie ein unten mit Pergamentpapier zugebundenes, oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossenes Rohr mit der anderen Elektrode. Beide Elektroden waren aus Chrommetall. Die äussere Elektrode, von sog. „nichtschwingendem" Chrom[1]), hing an einem dünnen Platindraht gewöhnlich in zweifach normaler Salzsäure, die mit Chromichlorid von vornherein versetzt war (s. w. u.), die innere Elektrode war von der zu untersuchenden Probe Chrommetall; die zugehörige Elektrodenflüssigkeit wechselte. Durch den Stopfen führte einerseits die Zuleitung zur Elektrode, andererseits ein Gasableitungsrohr, das durch kapillaren Gummischlauch mit einer abgepassten Ausflusskapillare[2]) und dem Druckschreiber[3]) verbunden war. Von aussen ragten Stative über das Wasserbad *B* und den Apparat *A*, an denen beide Elektroden und das zugebundene Rohr befestigt wurden. Zugleich dienten diese Stative zur Ableitung des Stromes.

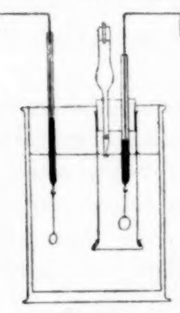


Fig. 8.

Bei dem Tüpfelverfahren[4]) vereinfachte sich die Versuchszelle bedeutend, indem hierbei die Wasserstoffmenge unberücksichtigt blieb. Die Zelle selbst wechselte in der Form: mitunter wurde je ein kleines Becherglas für die Elektroden benutzt und deren Verbindung durch einen Heber hergestellt, oder es diente die oben beschriebene Form, aber ohne den oberen Verschluss. Eine Änderung in der Anordnung, die die Grundlage für besondere Versuche bildete, ist später[5]) beschrieben, an der Stelle, wo zugleich von den damit angestellten Versuchen berichtet wird.

---

[1]) Von diesem war ein sehr grosser Vorrat vorhanden. Aber auch für die „schwingende" Chromelektrode verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Professor Ostwald reichlich genug. Es war ursprünglich ein einziges, grosses, allerdings nicht schlackenfreies Stück; doch wurden für die Versuche nur Stückchen ohne Schlackenreste und Blasen benutzt. Es verhielt sich dem von Prof. Ostwald mit „Chrom *D*" bezeichneten analog und soll daher im folgenden Chrom *D'* genannt werden.

[2]) Ostwald, Erste Abhandlung.

[3]) Seite 393.

[4]) Seite 397.

[5]) Abschnitt E. 2.

Noch ein paar Worte über das in diesen Zellenanordnungen benutzte Chrom sind hier am Platze.

Schon oben wurden die beiden Proben genannt, mit denen hauptsächlich gearbeitet wurde. Die eine, das schwingende Chrom, war mit Chrom *D'* bezeichnet worden, die andere, das nichtschwingende Chrom, entstammte grösstenteils nur einer Schmelze, die von Herrn Dr. Goldschmidt mit Versuch Nr. 9 bezeichnet worden war. Doch verhielten sich die Schmelzen Nr. 9, 10 und 11 ziemlich gleich, so dass hin und wieder auch ein Stück von den beiden anderen Proben angewendet wurde.

Alle diese Chromproben waren nicht rein; sie enthielten als Beimischungen in der Hauptsache, Silicium, Schwefel und Arsen. Zur quantitativen Bestimmung wurde eine gewogene Menge des gepulverten Metalles in Salzsäure aufgelöst, und die entweichenden Gase wurden durch Silbernitratlösung geleitet, wo sich nach den Gleichungen:

$$H_2S + 2Ag^{\cdot} = Ag_2S + 2H^{\cdot},$$

$$2H_3As + 12Ag^{\cdot} + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12H^{\cdot}$$

ein Niederschlag von Schwefelsilber und Silber ausschied, unter gleichzeitiger Bildung von arseniger Säure. Diese wurde jodometrisch bestimmt, und von ihr wurde auf den Arsengehalt geschlossen. Der Unterschied zwischen dem gesamten Silber im Niederschlage und dem der titrierten Menge arseniger Säure entsprechenden wurde auf Schwefel umgerechnet. Das Silicium befand sich im Schaum, der nach dem Abfiltrieren, Glühen und Wägen seine Menge ergab. Über einen anscheinend vorhandenen Zusammenhang zwischen Arsengehalt und Verhalten von verschiedenen Chromproben wird auf eine später erscheinende Veröffentlichung von Prof. Ostwald hingewiesen. Hier sei nur erwähnt, dass in der schwingenden Probe viel weniger Arsen und Schwefel vorhanden waren als in der nichtschwingenden.

Wurde das Chrom nicht zerstossen, sondern in Stücken zur Auflösung in verdünnte Säure gegeben, so blieb besonders bei einigen nichtschwingenden Sorten ein Rückstand, der oft so fest und zusammenhängend war, dass er die ursprüngliche Form des angewandten Stückes äusserlich bewahrte; zwischen den Fingern aber zerfiel er. Seine Bestandteile waren Chrom und Schwefel in noch nicht bestimmtem Verhältnisse. Fein zerstossenes Chrom hinterliess (beim Kochen) in Salzsäure nur spurenweise Rückstände, die nicht berücksichtigt wurden.

Mehrfach ist untersucht worden, ob ein „nichtschwingendes" Chromstück, auf das die Potentiale des schwingenden bezogen wurden (vgl. dazu S. 442), beim Auflösen sich vollständig gleichförmig im elektrischen

Verhalten zeigte. Das stellte sich in der That annähernd heraus. Das elektrometrisch gegen eine Normalelektrode ($Hg : HgCl : {}^2/_1 HCl$ = — 0·547 Volt) gemessene Potential eines an dünnem Platindraht in Salzsäure aufgehängten Stückchens einer nichtschwingenden Metallprobe gab z. B. folgende Zahlen als absolutes Potential, wenn von reiner Salzsäure ausgegangen wurde:

zur Zeit	0	+ 0·029 Volt	(fängt eben an, Wasserstoff zu entwickeln)
	0h 30′	+ 0·017	
	1 0	+ 0·015	
	1 30	+ 0·013	
	2 0	+ 0·013	
	3 0	+ 0·011	
	6 0	+ 0·008	
	7 0	+ 0·007	
	16 0	— 0·021	

Als mittleren Wert kann man am einfachsten ± 0 Volt nehmen.

Die aus diesen Angaben hervorgehende Abnahme von etwa 0·003 Volt in der Stunde (wenn man vom Anfange absieht) reduziert sich aber in Wirklichkeit auf $^1/_4$ bis $^1/_5$ des Wertes, weil zu den elektrometrischen Messungen nur ein Bruchteil der gewöhnlich benutzten Flüssigkeitsmenge verwendet wurde. Die Sättigung der Säure und die Vermehrung der Konzentration der Chromsalze wird in dem Masse langsamer, und also der Einfluss auf das Potential geringer, als die Flüssigkeitsmenge beim gleichen Chromstück wächst. Natürlich ist dabei auch die Grösse des Stückes von Einfluss. Um ferner möglichst weit vom Anfangsgebiete weg zu sein, wurde immer die Hälfte oder mehr der eben gebrauchten, fast gesättigten Lösung zur neuen Lösung verwandt. Trotzdem kommt es vor, dass die Mitte der periodischen Erscheinungen sich seitwärts verschiebt. Das thut den Ergebnissen aber keinen Eintrag; sie sind in den Potentialbestimmungen nur qualitativer Natur, und es sollen genaue Messungen erst noch angestellt werden.

Öfter wurden auch zwei Proben nichtschwingenden Chroms gegeneinander geschaltet; trotzdem hier die Konzentrationsänderungen um jede Elektrode während des Verlaufes der beiden Lösungen im allgemeinen verschieden sein konnten, blieb doch die Galvanometernadel genau auf dem Nullpunkte stehen, und that dies auch dann noch, wenn etwa auf einer Seite alles Chrom aufgelöst war.

D. Vergleichung der elektrisch erhaltenen Kurven und der Wasserstoffkurven.

Die Beobachtung von Schwankungen auch im elektrischen Zustande des Chroms bei seiner Auflösung wurde von Professor Ostwald selbst gemacht; die diesbezüglichen Stellen seiner Abhandlungen sind in dem ersten Abschnitte dieser Arbeit citiert. Es entstand sofort die Frage, ob diese elektrischen Schwankungen auch mit den von ihm eingehend untersuchten Perioden in der Wasserstoffentwickelung in regelmässigem Zusammenhange stünden. Die Frage wurde von Professor Ostwald selbst schon dahin beantwortet[1]), dass eine Gleichzeitigkeit der elektrischen und chemischen Wirkung bestehe. Noch waren aber die Einzelheiten dieser Übereinstimmung nicht bekannt, und es bildete den zunächstliegenden Teil meiner Aufgabe, einer eingehenden Prüfung dieser Analogie näher zu treten. Zu dem Zwecke diente endgültig die in Abschnitt B. 2. beschriebene „photographische“ Methode, bei der der Druckschreiber und der elektrische Schreiber sich neben einander auf demselben Stück Papier bethätigten. Als Zelle diente der Seite 456 beschriebene Apparat. Die beiden darin vorhandenen Elektrodenflüssigkeiten bestanden in allen Fällen aus doppeltnormaler Salzsäure, wenigstens an der nichtschwingenden Elektrode, d. h. der äusseren Elektrode in diesem Falle. Für die Flüssigkeit um die innere, schwingende Elektrode wurde ebenfalls immer Salzsäure von dieser Konzentration benutzt, wenn nicht bei den Versuchen selbst andere Angaben gemacht sind.

Die Temperatur des Wasserbades war in der Regel 25°, wenn nicht eine andere Temperatur besonders genannt wird.

Was die folgenden Abbildungen der erhaltenen Kurven[2]) angeht, so ist zu sagen, dass die obere je zweier sich entsprechender Linien für die Änderung der Stromstärke innerhalb des gekennzeichneten Apparates gilt, die untere für die gleichzeitige Änderung der Wasserstoffentwickelung an der schwingenden Chromelektrode. Eine Abweichung der ersteren Kurve nach oben bedeutet, dass dieses schwingende Stück Chrom anodischer wird, als es vorher gegenüber der äusseren Chromelektrode war. Diese Änderung des elektrischen Verhaltens ist (nach der unteren Kurve) mit einer beschleunigten Wasserstoffentwickelung verknüpft, die zu gleicher Zeit einsetzt, wie jene.

Fig. 9 zeigt eine gewöhnliche Kurve, die bei 25° über mehr als neun Stunden verfolgt wurde, ohne äussere Änderungen der Bedingungen vorzunehmen. Aus ihr geht deutlich hervor, dass beide Änderungen,

---

[1]) Vergl. Citat auf Seite 441. [2]) Die Originale sind 12 × 18 cm gross.

die aufgezeichnet wurden, zu derselben Zeit einsetzen; ein wenig hinkt der Druckschreiber nach, weil er ein totes Volum hat; doch ist dies hier nicht bemerkbar. Jede der Längsseite des Blattes parallele Gerade, z. B. *a* — *a*, zeigt dies deutlich. Ferner ist noch zu beachten, dass allmählich in dem Masse, wie die Konzentration der Säure abnimmt, und die Konzentration des entstandenen Chromsalzes wächst, die Zeiten zwischen je zwei gleichen Zuständen des Chromstückes allgemein zunehmen. Später wird im einzelnen darauf zurückgegriffen. Ferner geht daraus hervor, dass, wenn der Druckschreiber längst aufgehört hat, Spuren seiner Thätigkeit zu hinterlassen, die elektrische Aufzeichnung noch klar zu Tage tritt.

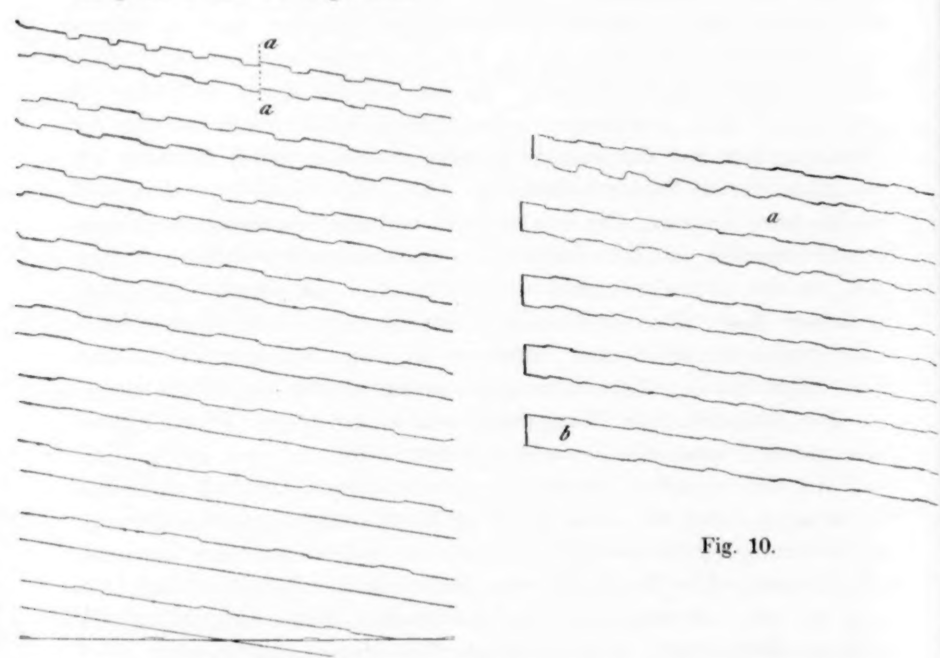


Fig. 9.

Fig. 10.

Ganz lehrreich ist das vorstehende Bild 10. Während die elektrisch gezeichnete Kurve regelmässig weitergeht, scheint bei der Wasserstoffkurve keine Spur von Regelmässigkeit vorhanden zu sein. Die Sache klärt sich so auf, dass von dem mit Platin gefassten Stücke Chrom ein Teilchen sich losgelöst hatte (bei *a*), das auf die Pergamenthaut fiel und dort seine eigenen, etwas verschiedenen Perioden schrieb, die sich denen des noch hängenden Stückes superponierten[1]), ohne dass natür-

[1]) Vergl. Ostwald, 1. Abhandlung, Tafel 2, Fig. 9.

lich eine Wirkung zugleich auf das Galvanometer eintreten konnte. Das kleine Stück ist bald aufgezehrt (bei *b*), und damit ist die Übereinstimmung wieder hergestellt.

Was den Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Erscheinungen angeht, so wurde hierbei ein Parallelgehen auch in allen Einzelheiten der beiden Aufzeichnungen festgestellt. In Fig. 11 gelten die beiden ersten Zeilen *A* für die Temperatur von 20°, die zwei nächsten *B* für 6—8°, *C* wieder für 21° und *D* für 31°. Dazu sei bemerkt, dass vor jeder Neueinstellung der Temperatur auch die Säure erneuert wurde, während das benutzte Chromstück dasselbe blieb. *A* (20°) und *C* (21°) entsprechen einander recht gut; bei 6° hat das Pulsieren aufgehört, bei 31° hat sich seine Geschwindigkeit stark vergrössert. Ein

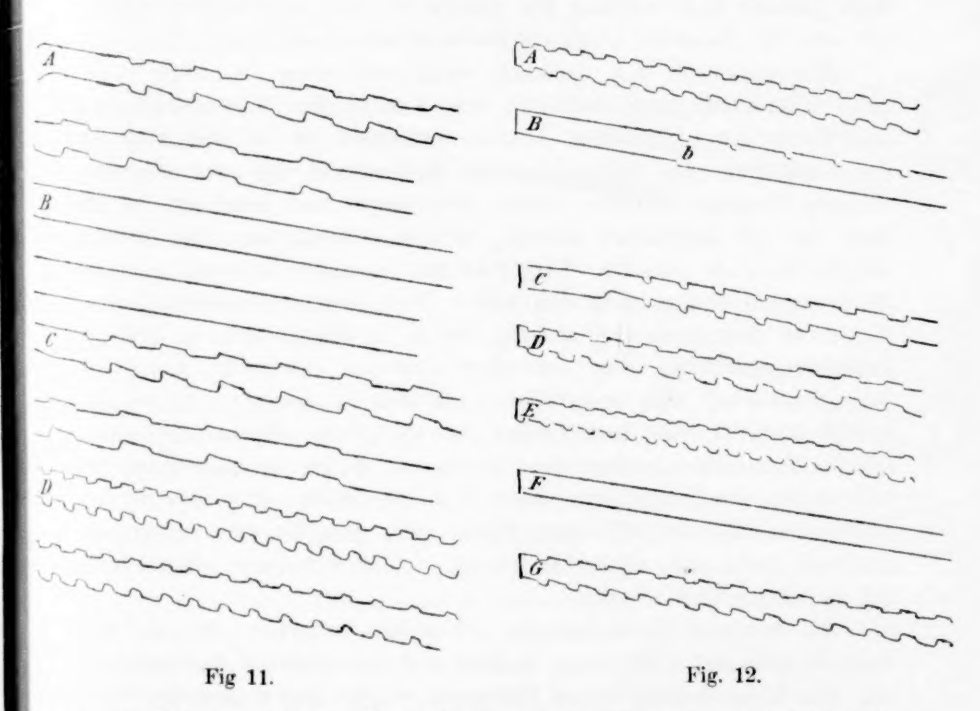


Fig 11. Fig. 12.

zweites Blatt enthält die Darstellung von den Versuchen bei 25°, 41°, 51° und 59°; die Einstellung der Nulllage des Galvanometers war jedoch hierbei ungeeignet gewesen; infolgedessen sind seine Bewegungen nur teilweise abgebildet worden, und es mag die Wiedergabe hier unterbleiben. Doch ist auch da noch gut zu sehen, dass die Schwingungen ebenso rasch erfolgten wie die des Druckschreibers. Die Perioden

sind auch beim Druckschreiber ausserordentlich gleichmässig, weil hier das Hindernis der mit Tinte schreibenden Feder wegfiel.

Für den Einfluss der Konzentration der angewandten Säure ergab sich das Bild, was sich in der ersten Abhandlung von Professor Ostwald, Tafel 3, Fig. 21 findet, auch wieder für die elektrisch aufgezeichneten Kurven. In Fig. 12 war bei *A*, *D* und *G* 2-fache normale Salzsäure, bei *B* 0·5-fache, bei *C* 1-fache, bei *E* 3-fache und bei *F* 4-fache normale Salzsäure benutzt worden. Bei *b* war der Gummistopfen losgegangen, und der Druckschreiber hat für den letzten Teil der Stunde nichts mehr gethan. — Es geht aus den Kurven hervor, dass nach der Seite geringerer Säurekonzentration zu die Erhebungen auch der elektrischen Kurven an Zahl immerzu wachsen, nach der Seite höherer Konzentration hin abnehmen, ganz in Übereinstimmung mit den von Professor Ostwald beobachteten Gaskurven.

Wenngleich es sich demnach herausstellt, dass eine zeitliche genaue Übereinstimmung zwischen den Formen der Wasserstoffkurven und denen der elektrischen Kurven vorhanden ist, so tritt doch bei den Gaskurven eine Abrundung der Formen auf, bei der charakteristische Merkmale verloren gehen. Das macht sich besonders in der Lage des „Wellenthales" geltend, wo das Chromstück sich in dem edleren Zustande befindet. Vergleicht man nämlich die entsprechenden Stellen träger Thätigkeit in den beiden über einander liegenden Linienzügen, so divergieren sie, anstatt, wie es im allgemeinen der Fall ist, einander parallel zu sein, und zwar zeigt die elektrische Kurve die Eigentümlichkeit, dass unmittelbar nach dem Potentialsprunge ins edle Gebiet das Potential kathodischer ist als gleich darauf; es nimmt sehr bald, zuerst schneller, dann langsamer ab, bis es endlich ins unedle Gebiet hinüberspringt. Jeder Teil der Welle setzt also in den elektrischen Kurven mit einer Spitze ein, was die danebenstehende Gaskurve nicht zum Ausdrucke bringt. Später wird noch einmal hierauf zurückgegriffen werden.

Aus gewissen Beobachtungen schien hervorzugehen, dass das Befestigungsmaterial nicht ohne Einfluss auf die erhaltene Aufzeichnung sei. Zur Untersuchung dieses Umstandes wurde einmal dasselbe Stück Chrom bei *A* (Fig. 13) in einer Platindrahtschleife von 0·3 qcm Oberfläche, bei *B* in einem Platindrahtnetzkörbchen von ungefähr 5 qcm Oberfläche aufgehängt, bei *C* in ein solches sehr feines von 135 qcm Oberfläche gebracht, bei *D* in einen aus mattem Platinblech geformten Trichter mit einem Auslaufloch an der Spitze, bei *E* in einen Trichter aus glänzendem Platinblech, bei *F* in einen innen und aussen plati-

nierten; bei *G* kam der Trichter *E* in Anwendung und das Drahtnetz *C*, dieses aber ohne metallischen Kontakt mit der Elektrode; bei *H* endlich wurde der Trichter *D* platiniert, innen aber, wo er mit dem Chrom in Berührung kam, wieder blank gekratzt. Zu dem Bilde ist noch Folgendes zu erwähnen. Bei *B* ging der Galvanometerlichtpunkt so sehr nach derjenigen Seite, die einem Edelwerden der schwingenden Chromelektrode entspricht, dass der leuchtende Spalt freigelegt wurde, und der Nullpunkt des Galvanometers nachträglich verschoben werden musste (*b*). Dasselbe trat in noch stärkerem Masse bei *f* auf. Dabei fällt auch sofort das Aufhören der Schwingungen in die Augen; nur bei kurzen Platindrahtstücken und bei glattem Platinblech bleiben sie bestehen; steht aber mit der Elektrode ein Platindrahtnetz von grosser Oberfläche oder platiniertes Platin in leitender Verbindung (ohne metallische Leitung schadet es nichts, vgl. *G*), so hält sowohl die Auflösung des Chroms als auch seine periodische Veränderlichkeit inne, das Stück wird edel.

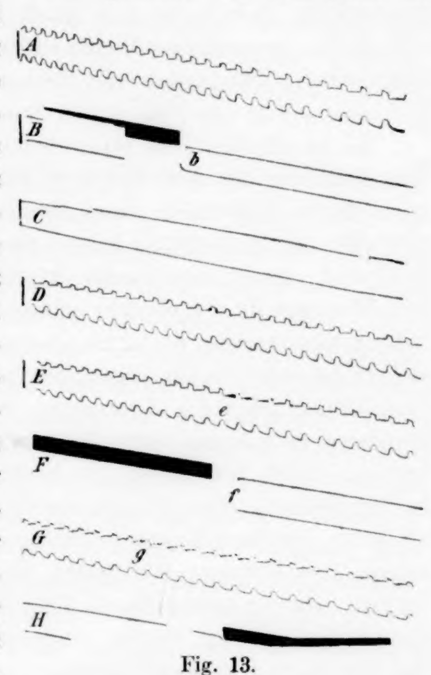


Fig. 13.

Man kann sich diesen Umstand folgenderweise zurechtlegen. Durch die Berührung des sich auflösenden „aktiven“ [1]) Chromstückes mit dem platinierten Platin wird ein kurz geschlossenes Element gebildet, dessen Anode das Chromstück (von einem ungefähren Potential $+0$ Volt, vgl. S. 458), und dessen Kathode das je nach der Vorbehandlung mit Sauerstoff oder Wasserstoff beladene Platinblech ist. Im ersteren Falle ist das Potential der Kathode in der Nähe von $-1{\cdot}35$ Volt, im letzteren bei etwa $-0{\cdot}25$ Volt; die Richtung des Stromes würde also in beiden Fällen dieselbe sein. Nach Hittorf [2]) bewirkt aber (bei gewöhnlicher Temperatur) ein Strom mit Chrommetall als Anode die Passivierung [3])

---

[1]) Nach Hittorf, Diese Zeitschr. **25**, 729 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 481 (1899). Besonders Seite 506.

[3]) Das Chrom hat im passiven Zustande etwa das Potential $-1{\cdot}8$ Volt, vergl. Luther, Diese Zeitschr. **36**, 385 (1901).

des Chroms und die Bildung von Chromation:

$$Cr_{\text{Met.}} + 6H_2O + 6(+F) = Cr(OH)_6 + 6H^{\cdot},$$

und damit hört die Kette auf, Strom zu liefern, denn mit dem Passivwerden des Chroms ist ein bedeutendes negatives Potential verbunden. Thatsächlich sieht man nun (auch in ungefärbter Säurelösung) kein Chromation in messbarer Menge auftreten. Es ist aber auch das primäre Auftreten von Chromation und die Annahme der Passivierung des Chroms gar nicht nötig; die Polarisation braucht ja nicht so weit zu gehen.

Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass nach dem Aufhören der Thätigkeit des mit dem Platin in Berührung befindlichen Chromstückchens beide Elektroden dieses kleinen kurzgeschlossenen Elementes das Potential des Wasserstoffs haben, dass sie beide mit Wasserstoff polarisiert sind. Das Chrom könnte freilich unter der Hülle des polarisierenden Wasserstoffs ein eigenes edleres Potential als das des Wasserstoffs haben; man vermag es unter diesen Umständen nur ebensowenig für sich zu messen, wie das Eigenpotential des Platins unter der Polarisation. Thatsächlich zeigt die Anordnung das Wasserstoffpotential, wenn man sie gegen eine Normalelektrode schaltet. Und lässt man ferner die Anordnung einige Zeit stehen, so beobachtet man eine geringe Zunahme in der Konzentration der gelösten Chromsalze und auch eine schwache, oft kaum sichtbare Gasentwickelung. Vermutlich rührt das daher, dass infolge von Diffusion die Stoffe, die die Polarisation des Chroms bewirken, von der unmittelbaren Umgebung des Stückes entfernt und von diesem nachgeliefert werden, wodurch das Gleichgewicht erhalten und das Chromstück unthätig bleibt.

Zur Polarisation des Chromstückes ist auch bei dieser Anordnung allerdings eine gewisse Minimalstromdichte nötig, unter welcher sie nicht zustandekäme. Eine solche mag sich jedoch leicht auch bei einem sehr schwachen Strome in unmittelbarer Nähe der Berührungsstelle mit dem Platin ausbilden, die den Kurzschluss zwischen dem Platin und dem Chrom herstellt, und kann dort grosse Werte annehmen. Über die Grössenordnung einer zur Passivierung eines anodischen Chromstückes erforderlichen Stromdichte finden sich bei Prof. Hittorf einige Angaben [1]).

Die Versuche wurden an dieser Stelle nicht fortgesetzt. Doch geht aus ihnen deutlich hervor, wie es auch Prof. Hittorf [2]) ausspricht, dass man bei sorgfältigen Messungen vermeiden muss, die Ableitung des Chromstückes mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen.

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

Der Merkwürdigkeit halber sei noch auf die Stelle *e* unter *E* in der Fig. 13 aufmerksam gemacht, wo sich in der elektrisch gezeichneten Kurve einige der grossen Perioden als aus kleinen zusammengesetzt erweisen; die schattenhaften Ausbildungen mancher Erhebungen, hier wie auch bei *G*, rühren von noch schnelleren Bewegungen des Zeigers her. Sie sind jedoch in der Wiedergabe nicht deutlich. Der Gang des Druckschreibers kann natürlich von diesen geschwinden Änderungen nicht beeinflusst werden.

E. Versuche über die elektrischen Eigenschaften allein.

1. Erste Versuche.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche wurden aus dem Grunde, die gezeichnete Kurve unmittelbar sichtbar zu haben, mit dem unter Abschnitt B. 3. erläuterten Apparate angestellt.

Über die Kurven im allgemeinen sei vorausgeschickt, dass die gerade Linie, die sich mitten durch die Mannigfaltigkeiten hindurchzieht, die Nulllage des Galvanometers bedeutet; bei geschlossenem Stromkreise hatten alsdann beide Elektroden das gleiche Potential (nach S. 458 also etwa ± 0 Volt). Weicht die Kurve nach oben aus, so bedeutet das: das „schwingende" Chromstück ist edler als die Gegenelektrode konstanten Potentials und befindet sich also auf der — Seite. Eine Abweichung nach unten bedeutet das Gegenteil; hier ist also das untersuchte Stück unedler, es befindet sich auf der + Seite. Die Abweichungen wurden geaicht, d. h. mit den Angaben eines Millivoltmeters verglichen und danach beziffert, so dass aus der Entfernung irgend eines Punktes von der Mittellage die Spannung der zusammengestellten Kette und das Potential der schwingenden Elektrode ersehen werden konnte. Bis zu 0·1 Volt nach oben und unten konnten mit Rücksicht auf die Zeigerlänge von etwa 12 cm und den Umstand, dass das Galvanometer bei beliebigen Zeigerstellungen innerhalb dieses Bereiches von 0·2 Volt für eine bestimmte kleine Zusatzspannung denselben Drehungswinkel ergab, die Abweichungen in der Senkrechten von der Nulllage den elektromotorischen Kräften der Zelle unmittelbar proportional gesetzt werden. Entsprachen danach 0·100 Volt also 1·20 cm, so kommt auf 0·001 Volt etwa 0·1 mm. Die so erhaltenen Zahlen können natürlich nur orientierenden Charakter haben.

Auf einen Umstand sei noch aufmerksam gemacht. Aus diesen Angaben und der Voraussetzung, dass ein anodischeres Potential eine vermehrte Wasserstoffentwickelung beim Auflösen des Chroms bedingt, geht hervor, dass man die Form der im folgenden angegebenen Kurven

mit den früheren und den Wasserstoffkurven von Prof. Ostwald nicht unmittelbar vergleichen kann; man müsste, ohne rechts und links zu ändern, hier oder dort oben und unten vertauschen. Ich hatte versäumt, diese Rücksicht beim Einrichten und beim Betriebe des Schreibapparates zu nehmen. Im folgenden wird aber auch nur selten auf einen unmittelbaren Vergleich der verschiedenen Kurven zurückgegriffen werden.

Die Länge einer Zeile der mitgeteilten Kurven entspricht einer Stunde, so dass auf eine Minute 2 mm kommen.

Schon im vorigen Abschnitte D. wurde darauf hingewiesen, dass bei den Gaskurven die Stellen schwacher Wasserstoffentwickelung anders aussehen als hier; sie sind nämlich flach und verlaufen völlig in der Richtung der Streifenbewegung, während die entsprechenden kathodischen Stellen der elektrischen Kurven sich regelmässig spitz, jedenfalls aber schräg zur Bewegungsrichtung abzeichnen. Damit im Zusammenhange steht eine Eigentümlichkeit, von der schon oben ebenfalls gesprochen wurde, die aber noch einmal ausführlich an der Hand der dritten Zeile von Fig. 15 erörtert werden soll.

Man denke sich etwa, das Chromstück schriebe eben die Stelle *a*, die das Potential von etwa — 0·01 Volt hat. Das Potential nimmt erst schnell, dann aber gleichmässig zu und schreibt eine zur Nulllage schiefe Kurve *b*, welche zu einer dem Stücke hier eigentümlichen Ruhelage zuzustreben scheint. Bei *c* jedoch macht der Zeiger schnell einen Bogen (so schnell, dass der Tupfer nicht Zeit hat, in Thätigkeit zu treten) und geht nach *d* (+ 0·05 Volt), fällt von hier, ganz ähnlich wie bei *a*, erst schnell, dann langsam bei *e*, um sich auch hier scheinbar einer Ruhelage zu nähern. Der Zeiger bleibt aber auch hier nicht, sondern macht plötzlich (*f*) wieder einen Sprung nach *a′* (— 0·01 Volt), und damit geht das Spiel von neuem an.

Der Versuch einer Deutung scheitert an dem Mangel an Kenntnis dessen, was eigentlich die Stufen, zwischen denen in diesem Falle das Potential hin und her schwankt, vorstellen. Es ist ja dieses Pulsieren nicht ein Schwanken zwischen dem „aktiven“ und „passiven“ Zustande (die übrigens auch noch nicht zahlenmässig gekennzeichnet sind), was wir hier beobachten, sondern eine Variation des aktiven Zustandes allein, die mit jener Schwankung gar keinen Zusammenhang zu haben braucht. Im letzten Abschnitte F wird auseinandergesetzt werden, wie man vielleicht zu einer Deutung wird gelangen können.

Die ersten Untersuchungen mit dem neuen Apparate waren der Frage gewidmet, ob auch Schwingungen auftreten, wenn sich Chrom in anderen Säuren als Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure löst.

Die Versuche fielen bei dem benutzten Chrom D' negativ aus. Es zeigten sich weder bei Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, noch bei Oxalsäure und den gechlorten Essigsäuren in verschiedenen Konzentrationen die gesuchten Erscheinungen. Bei Bromwasserstoffsäure war es noch möglich, durch Berühren des Chromstückes mit Kadmiummetall unter der Lösung einige Schwankungen des Zeigers hervorzurufen, wie Fig. 14 unter *C* bei den Stellen *a* und *b* zu sehen ist, und es scheint dabei, als hinge es mit der Dauer der Berührung zusammen, ob die Wirkung gross oder klein ist: bei den Stellen *a* wurde nur wenige Augenblicke, bei den Stellen *b* bis zu Minutenlänge berührt. Entsprechend scheint die Anzahl der dadurch hervorgerufenen Schwingungen zuzunehmen.

In derselben Figur 14 stellt *B* die für Salzsäure erhaltene Kurve dar, während unter *A* die Nulllage wiedergegeben ist, aus deren Verlauf mit der Zeit man ersehen mag, wie gut die Tüpfelvorrichtung arbeitete.

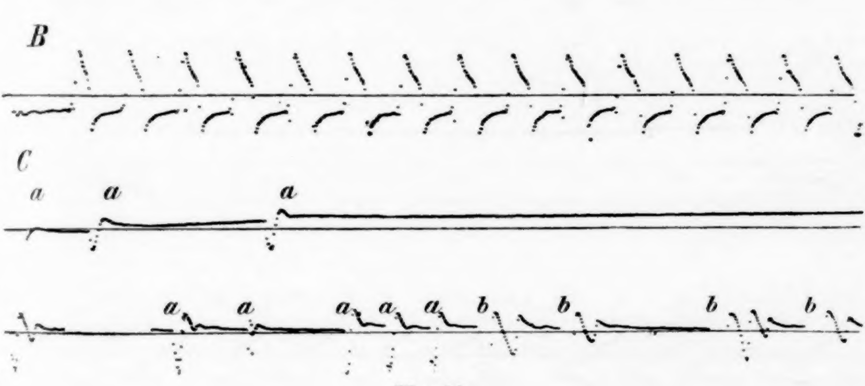


Fig. 14.

Salzsäure und Schwefelsäure verhielten sich ziemlich ähnlich, wenngleich es bei der letzteren Formen gab, die mit Salzsäure nie erhalten wurden. Eine solche zeigt z. B. die Abbildung 15, die drei voneinander getrennt liegende Stunden des Versuches vorführt. Während der ersten Stunde wechseln zwei Periodenformen regelmässig miteinander ab, es ist also eine Art doppelter Periodizität vorhanden. Je nachdem man aa' und bb' zusammenfasst oder $a'b$ und $b'c$, könnte man die einzelnen Teile auf zweifache Weise in Abhängigkeiten voneinander

bringen, die aber gerade deshalb nicht eindeutig sind. Während der zweiten Stunde befand sich das Chromstück auf der edlen Seite; in der dritten fing es an, in einer Periode regelmässig zu schwingen, und hielt darin länger als fünf Stunden an. Wahrscheinlich liegt diese Erscheinung aber nicht an der Schwefelsäure, sondern an dem Chromstück, dessen Verhalten sich während der Auflösung zweimal erheblich verwandelte.

Übrigens wurde jede der beiden Formen *aa'* und *bb'* des Wellenzuges gelegentlich auch einzeln beobachtet; bei der Form *bb'* findet sich dazu in dem Versuchstagebuch die Angabe, dass sich eine stark blaugrüne (chromoionhaltige?) Lösung gebildet habe, und dass das betreffende Stück mehr als acht Stunden ohne Unterbrechung geschwungen habe, während die Auflösung bei der Linienform *aa'* bei einem anderen Stück die gewöhnliche, rein grüne Farbe der Chromisalze gezeigt, und das Stück selbst nach knapp einer Stunde zu schwingen aufgehört habe.

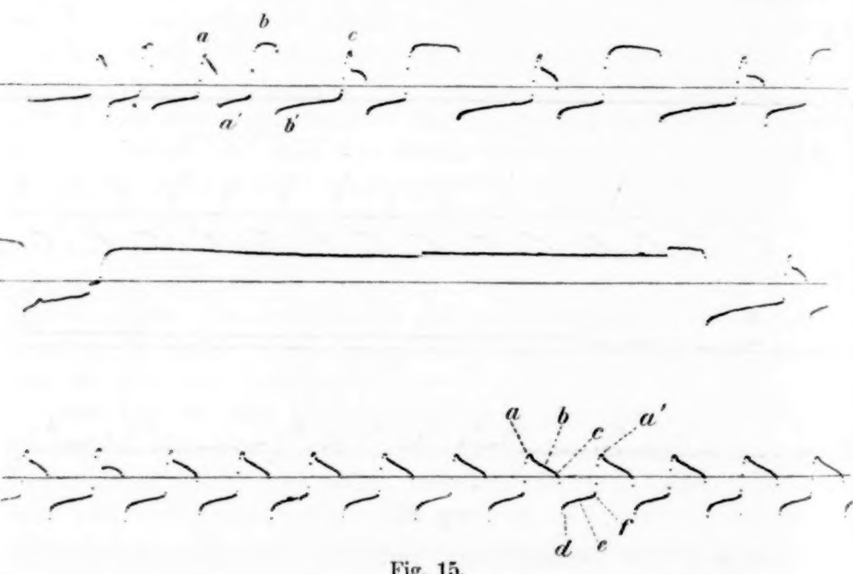


Fig. 15.

Dass es aber in Salzsäure merkwürdige Formen giebt, zeigt die folgende Figur 16. Die erste Zeile darin enthält die gewöhnliche Form in Salzsäure; die nächsten vier bilden einen Versuch für sich. Zum besseren Verständnis beim „Lesen“ dieser Kurvenform ist zu bemerken, dass sie durch schnelle Schwankungen des Zeigers innerhalb des birnenförmigen Umrisses entstand. Eine ähnliche Kurve ist als Wasserstoff-

kurve in der ersten Abhandlung von Prof. Ostwald (loc. cit., Tafel 2, Fig. 2) schon angegeben.

Von Interesse ist ferner die folgende Kurve, Fig. 17, die bei einer Temperatur von 48° erhalten wurde. Auch bei dieser hohen Temperatur erfolgt wie bei gewöhnlicher Temperatur das Aufhören der Schwingungen, die hierbei natürlich so rasch waren, dass die Vorrichtung sie nicht in voller Ausbildung schreiben konnte, auf der kathodischen Seite gegenüber der nichtschwingenden Elektrode. Es ist noch nicht untersucht worden, ob sich diese Potentialdifferenz von merklicher Grösse zwischen den beiden Chromsorten bei höheren Temperaturen und sonst unter Bedingungen, die keine Schwingungen aufkommen lassen, erhält, und ob sich ferner der Katalysator für den dieser Differenz zu Grunde liegenden Vorgang finden lässt.

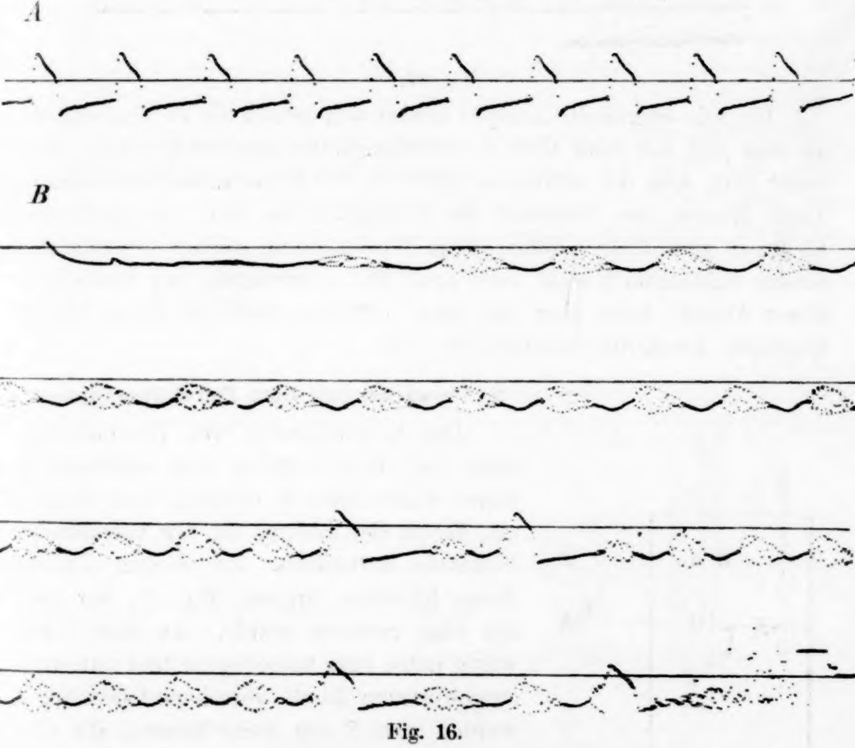


Fig. 16.

Unterschiede in den Färbungen der entstehenden Lösungen führten zu der Vermutung, dass diese Färbungen, die in der Hauptsache vom Verhältnis: Chromiion zu Chromoion abhängig sind, mit den dabei erhaltenen Wellenzügen in Beziehung gesetzt werden könnten. Dieses

Verhältnis und die gesamte Chrommenge wurde daher von Zeit zu Zeit bestimmt, indem zunächst die Menge Chromoion und dann nach Oxydation mit Natriumperoxyd zu Chromation auch die gesamte Chrommenge in einem bestimmten Volum mit Jodlösung gemessen wurde. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch bei anscheinend vollkommen gleichen Kurvenstücken keine konstanten oder irgend wie regelmässigen Zahlen erhalten werden konnten. Beim weiteren Eingehen auf diese Sache schien es wichtig, die Zusammensetzung und Konzentration der benutzten Säure recht genau konstant zu halten und ferner eine Einrichtung zu treffen, durch welche die Säure unmittelbar nach dem Gebrauche abgezogen und untersucht werden konnte. Eine solche ist im nächsten Abschnitte beschrieben.

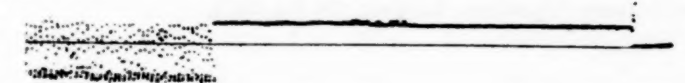


Fig. 17.

Die rein chemische Analyse erwies sich jedoch als zu ungenügend, als dass sich mit ihrer Hilfe Gesetzmässigkeiten ergeben konnten. Vielleicht hätte hier die elektrische Methode der Konzentrationsbestimmung durch Messen des Potentials der Flüssigkeit an einer unangreifbaren Elektrode zum Ziele geführt. Eine Wiederholung solcher Versuche mit diesem Hilfsmittel[1]) steht noch aus. Die Anstrengung zur Erreichung dieser Absicht hatte aber die schon erwähnte nützliche Folge, die im folgenden Abschnitte beschrieben wird.

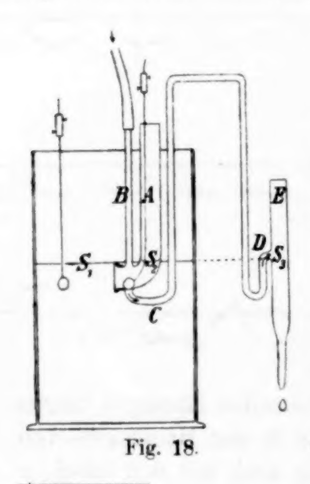


Fig. 18.

2. Versuche mit dem Durchflussapparat.

Das Konstanthalten von Zusammensetzung und Konzentration der angewandten Säure wurde dadurch erreicht, dass dauernd ein Strom der Lösung an der betreffenden Elektrode vorbeifloss. Zu diesem Zwecke diente folgender Apparat, Fig. 18, der ganz aus Glas geblasen wurde. An eine 8 mm weite, unten kurz umgebogene und mit etwas aufgeweitetem Rande versehene Glasröhre *A* wurden zwei 2 mm weite Röhren, die eine oben, *B*, die andere, *C*, unten angesetzt; die letztere ward nach oben gebogen, über den Flüssigkeitsspiegel und aus dem Thermo-

[1]) Luther, loc. cit.

statengefässe heraus wieder nach unten geführt und mündete bei *D* in ein oben und unten offenes, weites Rohr *E*. Durch *A* wurde an einem langen Platindrahte die Chromprobe an die in der Figur 18 angedeutete Lage gebracht; sie bildete die „schwingende" Elektrode. Das Ende der Röhre *A* war mit Pergamentpapier zugebunden und der zweiten gewöhnlichen Chromelektrode gegenüber in ein gemeinsames Gefäss gestellt. Durch *B* konnte in beliebig schnellem Strome das untersuchte Lösungsmittel eingeführt und am Chromstück vorbei mit fast allen Reaktionsprodukten (ausser etwas Wasserstoffgas, das durch *A* entwich) beladen nach aussen geführt werden. Der Flüssigkeitsspiegel S_3 bei *D* und S_2 in *A* stellen sich selbstthätig gleich hoch ein. War die Membran dicht, und waren die Flüssigkeitsspiegel S_1 und S_2 ungefähr gleich hoch, so arbeitete der Apparat ganz zufriedenstellend, und zugleich war auch erreicht, dass von der herausfliessenden gebrauchten Säure Proben entnommen und untersucht werden konnten, ohne dass Vermischung mit frischer oder gebrauchter Säure eintreten konnte. Das Ganze war in einem Thermostaten von 25° untergebracht

Die Zuleitung der Säure geschah aus einem etwa 50 cm höher gestellten Glase mit Hilfe von Glasröhren und Gummischlauch. Zur Abänderung der Durchflussgeschwindigkeit dienten verschiedene abgepasste Kapillaren, die in die Leitung eingeschaltet wurden. Sie haben gegenüber Glashähnen den Vorzug, dass sie einen äusserst konstanten Zufluss ermöglichen.

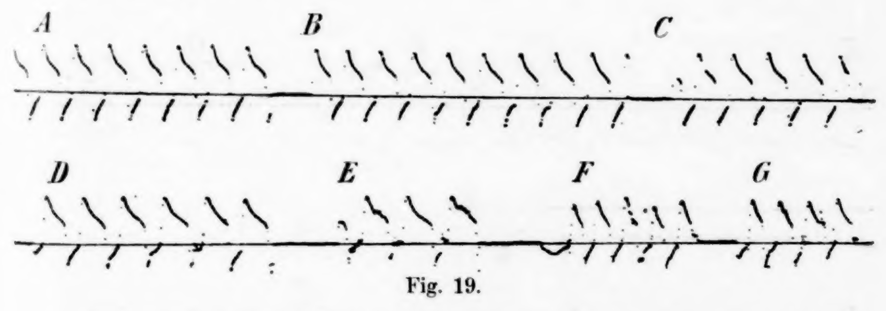


Fig. 19.

Wie schon gesagt wurde, misslangen meine Bemühungen, die Ergebnisse der chemischen Analyse der gebrauchten Säure auf Chromi- und Chromoiongehalt mit den zugehörigen Kurven in Beziehung zu setzen. Doch ergab sich eine andere, neue Beziehung.

Es galt zunächst festzustellen, ob nicht der vorbeifliessende Säurestrom die Erscheinungen am „schwingenden" Chrom verändern könnte. Und es stellte sich in der That meistens ein bemerkenswerter Einfluss

heraus, aber doch nicht immer. Würde man z. B. die Fig. 19 der Betrachtung zu Grunde legen, so könnte man kaum einen Einfluss ausser einer gewissen Unsicherheit herauslesen. Es beträgt nämlich die Zeit für den Durchfluss von je 100 ccm der angewandten doppeltnormalen Salzsäure:

bei *A*	150 Minuten
B	25 „
C	13 „
D	5·0 „
E	3·0 „
F	1·5 „
G	1·3 „ .

Obgleich also die Durchflussgeschwindigkeit mehr als hundertmal so gross als anfangs wird, ist doch eine nennenswerte und vor allem systematische Änderung nicht zu merken. Dies gilt für Chromstücke mit beiderseits eigentümlich „spitzen" Wellen.

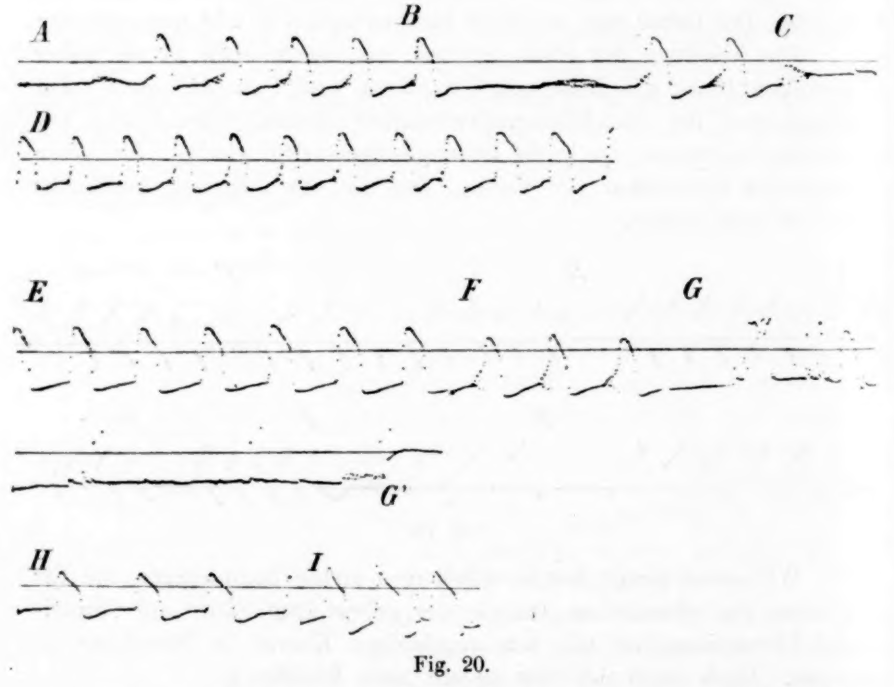


Fig. 20.

Anders liegt die Sache jedoch für Chrom mit „flachen" Wellen auf der unedlen Seite, wie sie Fig. 20 darstellt. Hierbei sind für je 100 ccm zweifachnormaler Salzsäure die Zeiten:

bei *A*	30	Minuten
B	12	„
C	1·4	„
D	120	„

und für ein sich ebenso verhaltendes Stück:

bei *E*	230	Minuten
F	30	„
G	10	„ .

Hier war bei *G'* das Stück zu Ende gegangen. Wieder für ein drittes Stück gelten die Zeiten:

bei *H*	30	Minuten
I	∞	„ ,

d. h. die Säure stand für einige Zeit still.

Diese Versuchsangaben lassen doch wohl deutlich erkennen, dass in der Vergrösserung der Geschwindigkeit des Säurestromes ein Einfluss auf die periodischen Erscheinungen beim Chrom gegeben ist, der das Auftreten derselben mindestens stark verzögern, wenn nicht ganz verhindern kann. Auch die Form erleidet Änderungen, wenn diese auch nicht eindeutig sind.

Was die Unterschiede im Verhalten einzelner Chromproben betrifft, so fehlt hier für seine Deutung jeder Anhalt Alle diese Chromstückchen stammten von der oben erwähnten Probe *D'*; die Säure war auch dem gleichen grossen Vorrate entnommen, und der Durchflussapparat war jedesmal gut gereinigt und mit destilliertem Wasser durchgespült worden. Der oben geäusserte Zusammenhang mit der ursprünglichen Form der Welle ist der einzige, der sich finden liess.

Ein bei 15° und ebenfalls mit Chrom *D'* angestellter Versuch ergab dasselbe positive Resultat (Fig. 21). Wieder flossen 100 ccm zweifach normaler Salzsäure hindurch:

bei *A*	in 30	Minuten
B	∞	„
C	30	„
D	∞	„
E	35	„ ,

bei *F*

wurde das Stück herausgenommen, abgespült und wieder eingesetzt, während Säure mit der Geschwindigkeit von *E* durchfloss, was bis *H'* dauerte. Das Resultat ist: Bei der Temperatur 15° gelingt es, durch eine gewisse Durchflussgeschwindigkeit der Salzsäure, die in diesem Falle geringer sein darf als bei 25°, Schwingungen zu vermeiden; sie treten jedoch auf, wenn man den Strom sehr verlangsamt (stillstehen lässt).

Zu Fig. 21 ist noch zu bemerken, dass von *G* an, unter Belassung der Geschwindigkeit, dieselbe Säure durchgetrieben wurde; sie war aber vorher mit Sauerstoff gesättigt worden. Bei späteren Wiederholungen und auf diesen vermuteten Einfluss hin zielenden Versuchen mit gasgesättigter Säure wurde jedoch kein entsprechendes Ergebnis erhalten, so dass diese Merkwürdigkeit ohne Zusammenhang bleiben muss.

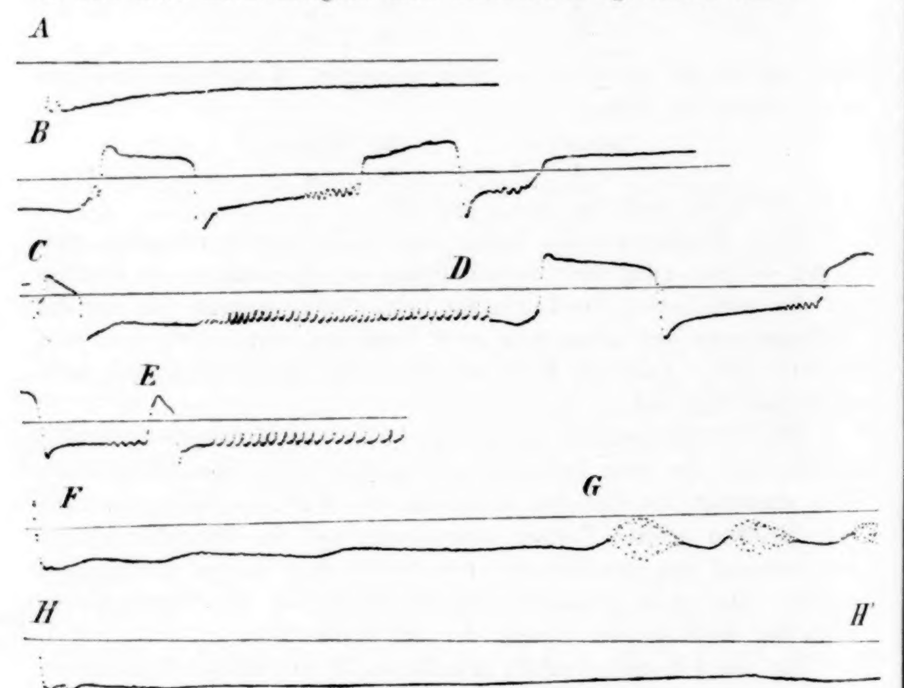


Fig. 21.

Auch bei einer solchen Anordnung der schwingenden Chromelektrode, dass nur das Chrommetall selbst und nicht auch der stromabführende Platindraht in Berührung mit der durchfliessenden Säure kamen, hatte die Durchflussgeschwindigkeit einen ähnlichen positiven Einfluss; doch ist der Versuch nicht wiederholt worden, so dass er hier fortbleiben mag.

Als Durchflussgeschwindigkeit wurde im folgenden immer eine genügend geringe gewählt, damit keine (merkbaren) Veränderungen schon hierdurch eintraten.

Fragt man sich nun, wie man sich den eben gekennzeichneten Einfluss zurechtzulegen hat, so scheint mit Sicherheit aus den Versuchen hervorzugehen, dass die beeinflussten periodischen Erscheinungen weder

dem Chrommetall allein, noch der Lösung allein zugeschrieben werden dürfen, sondern dass sie auf einer Wechselwirkung zwischen beiden beruhen. Und zwar liegt es am nächsten, die Bildung eines Reaktionsproduktes während der beschleunigten Auflösung des Chroms (wenn es also anodischer ist) anzunehmen, eines Stoffes, dessen Vorhandensein in bestimmter Konzentration entweder unmittelbar oder durch Vermittelung eines neuen Vorganges die verzögerte, träge Thätigkeit des Chroms (auf der kathodischen Seite) eintreten lässt. Die am Chromstück schnell vorbeiströmende Säure trägt diesen vermuteten Stoff (ob er fest, flüssig oder gasförmig ist, kann wohl hieraus nicht gefolgert werden) mit sich fort und entzieht also dadurch das Stück seiner Einwirkung oder verhindert wenigstens die Ansammlung einer zum Fortbestehen der periodischen Erscheinung nötigen Minimalkonzentration.

Doch könnte dieser Stoff auch die umgekehrte Eigenschaft besitzen und sich dem entsprechend auch umgekehrt bethätigen, ohne dass an der Art der Überlegung Wesentliches geändert würde. Es erübrigt sich daher, den Ausbau dieser Annahme weiterzuführen und sie mit der Deutung der Perioden selbst in Zusammenhang zu bringen, ehe feste Stützen für die Annahme vorhanden sind.

Es schien von Interesse, darüber etwas zu wissen, welchen Einfluss der von der Chromzelle gelieferte Strom seiner Stärke nach auf die Häufigkeit und Längen der Wellen hat[1]. Die Versuche sagten darüber Folgendes aus. Betrug der Widerstand im gesamten Stromkreise (Zelle + Leitung + Galvanometer) a Ohm, so ergab sich als Gesamtwellenlänge, gemessen zwischen einander genau entsprechenden Punkten der Perioden, b mm. In drei Versuchen ergaben sich diese Grössen zu:

	a	b
1.	1157	15·5
	397	14·5
	257	15·0
	147	16·5
	27	10·8 (!)
	19	11·6 (!)
	15	11·0 (!)
2.	157	12·7
	15	11·0
3.	1157	14·9
	157	14·1
	15	14·4
	157	14·2

[1] Über die Variationen der Wellenlängen im Verlaufe der Auflösung vergl. Ostwald, 2. Abhandlung, loc. cit.

Die Zahlen unter *b* sind Mittel aus mindestens je sechs Messungen.

Man kann aus der Zusammenstellung wohl kaum eine Veränderung der Wellenlänge, etwa eine Verkürzung derselben, mit steigender Stromstärke ersehen.

Nun war es aber möglich, dass trotz der ziemlich gleichbleibenden Gesamtwellenlänge (die mit (!) bezeichneten Zahlen stellen sehr wahrscheinlich eine dem Stück eigentümliche, plötzliche Änderung dar) der kathodische und der anodische Teil der Einzelwelle bei veränderter Entladestromstärke ihr Längenverhältnis variieren konnte. Darüber giebt die folgende Tabelle Auskunft.

	Widerstand des Stromkreises	Länge			Verhältnis kath. / anod.
		der ganzen Welle mm	des kathod. Teils mm	des anod. Teils mm	
1.	1157	15·5	4·7	10·8	0·44
	157	16·5	5·5	11·0	0·50
	15	11·0(!)	5·0	6·0(!)	?
2.	157	12·7	5·3	7·4	0·71
	15	11·0	5·8	5·2	1·12
3.	157	14·2	4·4	9·8	0·45
	15	14·8	4·1	10·7	0·39

Die einzelnen Teile der Wellen wurden immer von dem einen Zeigersprung zum nächsten gemessen. Die Zahlen sagen sehr wenig Bestimmtes aus, und es ist auch hier zweifelhaft, ob eine Abhängigkeit der Wellenform (Wellenlänge) von der Entladestromstärke vorhanden ist. Die zur Periodizität führenden Reaktionen scheinen hiernach mit einem Strome von dem Metall zur Flüssigkeit nichts zu thun zu haben.

3. Versuche mit sehr reinem Chrom.

Die am Chrom *D'* beobachteten Erscheinungen liessen es dringend geboten erscheinen, vorerst einmal recht reines Chrom zu untersuchen. Es kam da der Umstand gut zu statten, dass Herrn Prof. Ostwald von Herrn Dr. Goldschmidt in Essen u. a. eine Chromprobe übersandt wurde, die sich als sehr rein erwies, und von der er mir zu nehmen erlaubte. Sie trägt die Bezeichnung Chrom 36. Die Ergebnisse von Versuchen mit dieser Chromprobe bei 25° und im Durchflussapparate sind im folgenden verzeichnet.

Vor allem zeigte sich gegenüber der nichtschwingenden Chromelektrode regelmässig eine bedeutende Abweichung nach der Zinkseite zu, ohne dass damit eine entsprechend reichliche Auflösung und Entwickelung von Wasserstoff verbunden war. Die Auflösungsgeschwindig-

keit des Chroms in der doppeltnormalen Salzsäure schien sogar stark gesunken zu sein.

Eine für das Chrom 36 typische Kurve bietet die Fig. 22. Unter denselben Umständen, wie in den früheren Versuchen Chrom *D'*, wurde hier das Stück bei *A* eingebracht; es verhielt sich edel (passiv). Nach einigen Minuten wanderte der Zeiger langsam nach der anderen Seite. Obgleich hier aber das Potential mehr als + 0·1 Volt betrug (da nach S. 458 das Potential der Gegenelektrode gleich $\pm$ 0 Volt gesetzt werden kann), so war doch die Auflösung von Metall und die Menge entwickelten Wasserstoffs in der Zeiteinheit ausserordentlich gering. Bei *B*, *C* und *D* wurde gleichkonzentrierte Salzsäure, der Reihe nach mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd gesättigt, hindurchgeschickt, was ohne jede Einwirkung war. *E*, *F* und *G* zeigen den Stand des Potentials nach drei, sechs und neun weiteren Stunden.

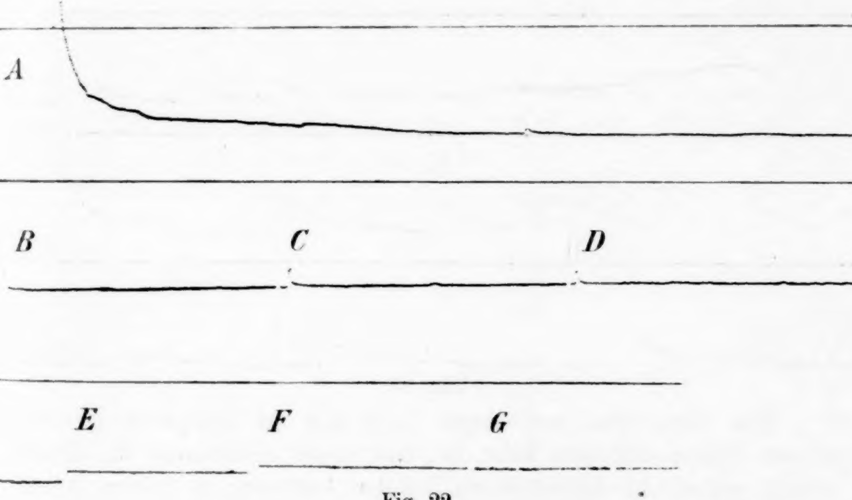


Fig. 22.

Ausnahmsweise fand sich einmal folgender Verlauf, Fig. 23. Es ist bisher nicht gelungen, die hierbei sichtbaren kleinen Spitzen beliebig an einem Stücke zum Vorscheine zu bringen, obgleich einige folgende Versuche die Möglichkeit nicht ausschliessen. Es wurde nämlich ein Stückchen vom Chrom 36 auf sein elektrisches Verhalten in Salzsäure untersucht, nachdem an ihm ein Kadmiumstab gerieben worden war: es gab im Apparat regelmässige Spitzen. Dann wurde das Stück in heisser Salzsäure abgewaschen und mit destilliertem Wasser abgespült: es gab die Spitzen nicht mehr. Darauf wurde es wieder mit Kadmium

behandelt: es traten Spitzen auf, wenn auch von etwas anderer Form. Nun aber kam die Enttäuschung, denn von jetzt ab blieb die Wirksamkeit des Kadmiums aus, es zeigten sich überhaupt keine Schwingungen mehr.

Daran schlossen sich mehrere Versuche mit anderen Stoffen, die teils bei der Vorbehandlung des Chromstückchens, teils als Zusatz zur benutzten Salzsäure zur Verwendung kamen; sie alle hatten entweder keine oder doch keine eindeutige Wirkung. Jedenfalls konnten auf keine Weise regelmässige Schwingungen von der gewohnten Form erhalten werden. Auch die Sättigung der benutzten Salzsäure mit irgendwelchen Gasen (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff. Kohlensäure) erwies sich ohne charakteristischen Einfluss.

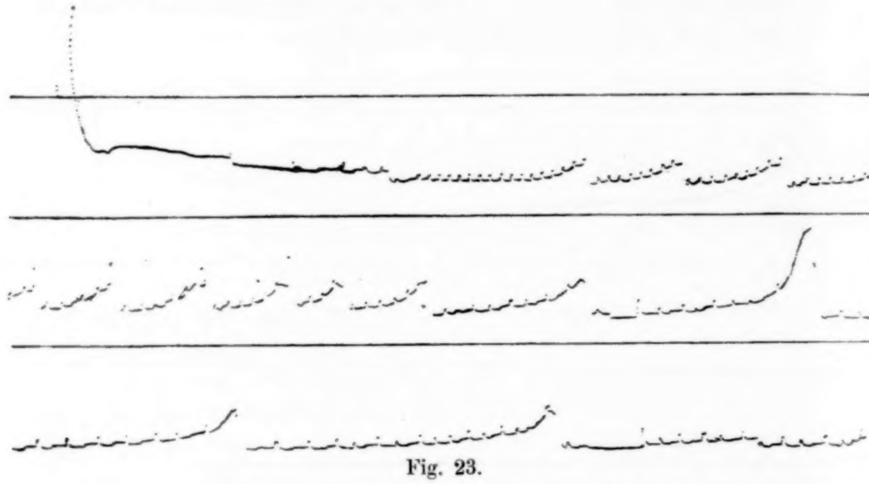


Fig. 23.

Was man daher aus diesen Versuchen mit analytisch ziemlich reinem Chrom schliessen kann, ist, dass dieses anscheinend die Eigenschaft, periodische Eigenschaften bei der Auflösung zu zeigen, nicht besitzt, dass diese Eigenschaft vielmehr ziemlich sicher an einen geringen verunreinigenden Zusatz zum Chrom gebunden ist. In dem Abschnitte E. wird diese Frage unter dem Gesichtspunkte der im nächsten Kapitel gewonnenen Resultate nochmals erörtert werden.

4. Versuche mit Zusätzen zur Säure.

Inzwischen war Professor Ostwald bei der Fortsetzung seiner Versuche mit dem Druckschreiber auf einige sehr merkwürdige Erscheinungen gestossen. Die Ergebnisse sind in einer noch unveröffentlichten Abhandlung von ihm niedergelegt. Doch war er so freundlich, mir zu

gestatten, die auf diese neue Anregung hin von mir unternommene Prüfung mit dem Galvanometer zu veröffentlichen. Sie betreffen die Einwirkung von schwefel- und arsenhaltigen Säurelösungen auf die Schwingungserscheinungen beim Chrom.

Für die Wirkung eines Schwefelzusatzes auf das Verhalten des oben benutzten Chroms D^1 beim Auflösen bietet die Fig. 24 ein ausgeprägtes und alle Einzelheiten wiedergebendes Beispiel. Die angewandte doppeltnormale Salzsäure enthielt in einem Liter folgende Mengen Schwefel, und zwar als Schwefelwasserstoff[1]).

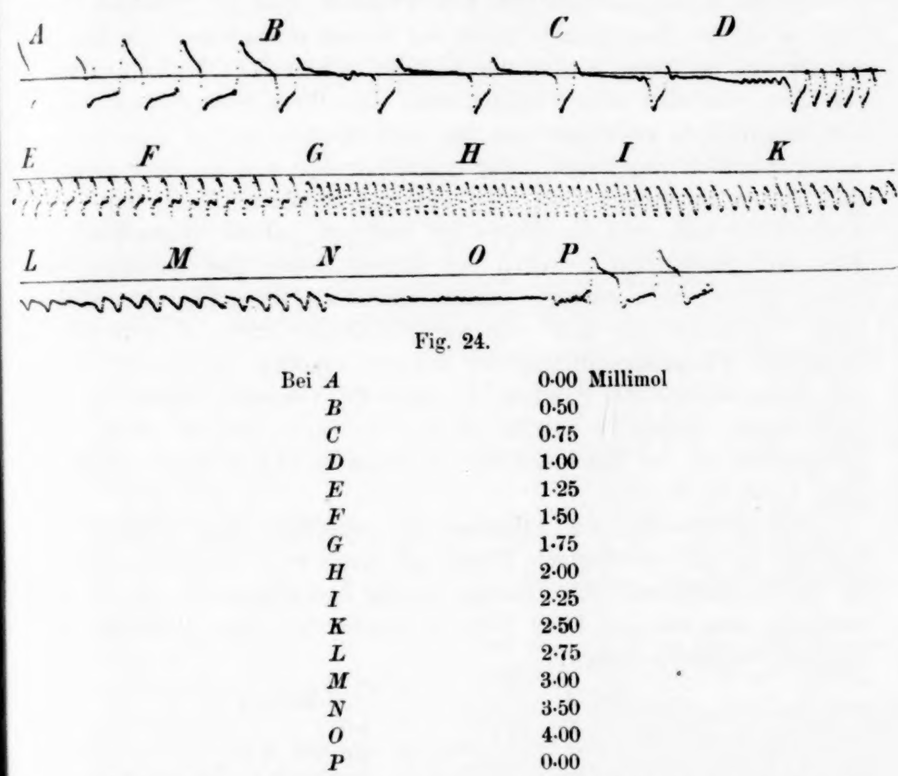


Fig. 24.

Bei		
	A	0·00 Millimol
	B	0·50
	C	0·75
	D	1·00
	E	1·25
	F	1·50
	G	1·75
	H	2·00
	I	2·25
	K	2·50
	L	2·75
	M	3·00
	N	3·50
	O	4·00
	P	0·00

Bei ***P*** sind trotz des zu Ende gehenden Stückes sehr nahe die ursprünglichen Wellen wieder vorhanden. Einzelne Teile der Kurve konnten beliebig oft an anderen Stücken reproduziert werden, und auch die Übergänge von einer Form in eine andere lagen bei denselben

[1]) Zugesetzt als Natriumsulfid. Übrigens ist es nach den Versuchen von Prof. Ostwald ziemlich gleichgültig, in welcher Form der Schwefel in Lösung gebracht wird.

Konzentrationen. Alle diese Einzelheiten aber an einem Stücke zu beobachten, ist nicht wieder gelungen. Auch das Stück, welches zu dem eben beschriebenen Versuche gedient hatte, besass vorher ganz unbrauchbare Eigenschaften; erst nachdem eine kleine fast unsichtbare Kruste entfernt worden war, wurde es geeignet.

Was die Kurve zeigt, ist also folgendes. Ein geringer Zusatz von Schwefel zur vorbeifliessenden Säure ändert den Charakter der gewöhnlichen Kurve (*A*) dahin ab, dass der kathodische Teil der Einzelwelle an Ausdehnung beträchtlich zunimmt, der anodische Teil dagegen (in geringerem Masse) abnimmt (*B*, *C*). Zugleich wird das Potential des Chroms auf den kathodischen Seiten der Wellen etwas höher: die Kurve nähert sich an diesen Stellen der Nulllage. Unter *D* (1 Millimol Arsen im Liter) tritt eine neue Variation auf: Die Welle teilt sich auf, und mit einem Male erscheint nun der kathodische Teil der Einzelwelle ausserordentlich vermindert, sogar gegenüber dem sich ungefähr gleichgebliebenen anodischen Teile. Bei stärkeren Zusätzen (*F*, *G*) teilt sich auch dieser auf, und die Kurve ist jetzt ein nahezu symmetrisches Hin- und Herpendeln zwischen der kathodischeren und anodischeren Seite. Infolge noch stärkerer Zusätze ändert sie ihren Charakter nicht mehr wesentlich; sie wird nur unregelmässiger und von geringerer Amplitude (Spannungsdifferenz der äusseren Punkte). Schliesslich wird die Beschaffenheit des Systems so, dass die Vorgänge nahezu durch eine Gerade dargestellt werden (*N*, *O*). Für eine Analyse dieser Erscheinungen an der Hand einfacher Annahmen scheint jedoch die Zeit noch nicht da zu sein.

Ein Arsenzusatz zur Salzsäure hat ebenfalls einen auffallenden Einfluss auf das schwingende Chrom *D'*, wenn auch in anderer Weise, als ein Schwefelgehalt der Lösung. Zu der diesbezüglichen Fig. 25 sei erwähnt, dass auf ein Liter doppeltnormaler Salzsäure, gerechnet an Arsen[1]), vorhanden waren:

bei *A*	0·00 Millimol
B	1·0
C	2·0
D	3·0
E	4·0

Die Wellen werden, wie es scheinen könnte, durch starken Arsenzusatz niemals zum Aufhören gebracht; nach einiger Zeit tritt die

[1]) Eingebracht als Arsenigsäurelösung. Auch hier ist es nach den Versuchen von Prof. Ostwald einigermassen gleichgültig, in welcher Form Arsen angewandt wird.

Neigung zu schwingen wieder auf, wohlverstanden auch bei durchfliessender Säure (100 ccm in 240 Minuten), so dass man nicht daran denken darf, dies Aufnehmen der periodischen Bewegungen dem Fortgeführtwerden des Arsens mit dem Wasserstoffe zuzuschreiben.

Die Erscheinung konnte beliebig rückwärts und vorwärts wiederholt werden.

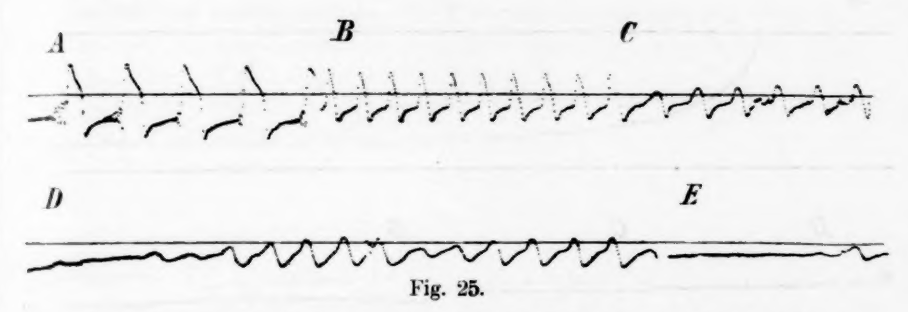


Fig. 25.

Im Arsenzusatz hat man in einer Beziehung ein Gegenstück zu dem Schwefelzusatz (Fig. 24): es wird durch den Arsenzusatz zur Salzsäure der kathodische Teil jeder Welle sofort verkürzt. Ferner tritt auch insofern das Entgegengesetzte von früher ein, als nämlich das Potential des Chroms an den anodischen Stellen der Perioden infolge des Arsenzusatzes ein wenig edler wird, als es ohne Zusatz war. Gemeinsam ist beiden Einflüssen, und das tritt hier besonders deutlich hervor, dass der Übergang von der anodischen zur kathodischen Seite der Einzelwelle und der umgekehrte mit steigender Zusatzkonzentration unter Verlust des Sprunges immer allmählicher werden (gerade als würde eine „Reibung" stärker!), und zwar gilt das beim Schwefelzusatz in stärkerem Masse vom zweiten, beim Arsenzusatz mehr vom ersten Übergange.

Die merkwürdigen Erscheinungen, die sich bei der Anwendung von schwefel- und arsenhaltiger Säurelösung auf das Chrom zeigten, veranlassten auch die folgenden Versuche, bei denen das oben erwähnte reine Chrom 36 zur Anwendung kam. Und da stellten sich ebensolche Sonderbarkeiten heraus.

Ein Schwefelzusatz bewirkte eine weitere Steigerung des an sich schon sehr zinkischen Potentials des untersuchten Chroms. Dies stand, wie sich herausstellte, in Beziehung zur Auflösungsgeschwindigkeit: diese wurde durch den Schwefelzusatz zur Säure merklich erhöht. Fig. 26 bringt die Änderung des Potentials zur Darstellung. Es enthielt die Salzsäure an Schwefel:

bei *A*	0·0	Millimol
B	0·1	„
C	1·0	„
D	10	„ .

Die Erhöhung des Potentials beträgt ungefähr 0·02 Volt.

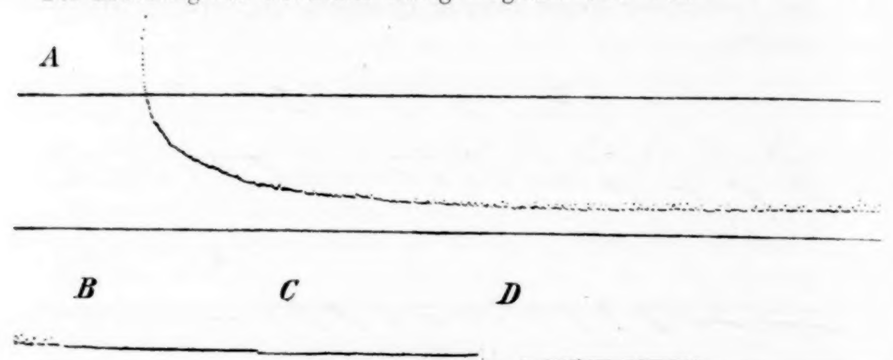


Fig. 26.

Die entgegengesetzte Erscheinung, also eine Bewegung des Potentials nach der Platinseite zu, bewirkte bei Chrom 36 ein Zusatz von Arsen zur Säurelösung. Dies wird aus Fig. 27 deutlich. Die angewandte Salzsäure enthielt an Arsen:

bei *A*	0·00	Millimol
B	0·05	„
C	0·1	„
D	0·2	„
E	0·5	„ .

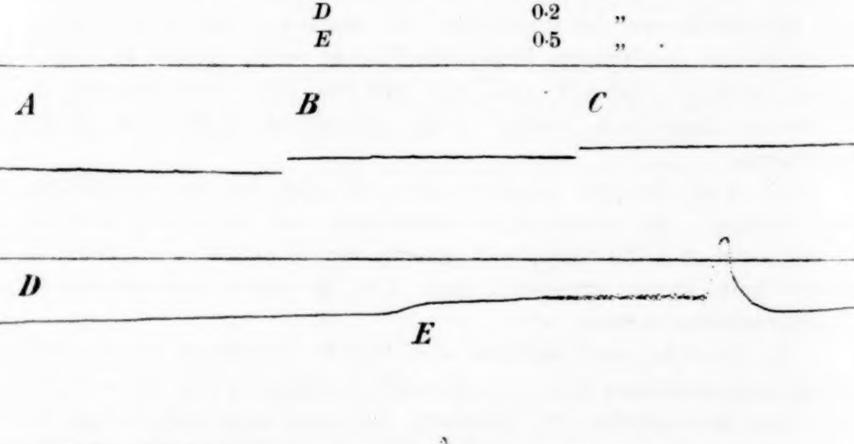


Fig. 27.

Zugleich tritt eine Art von kleinen unregelmässigen Wellen zwischen bestimmten Grenzen und eine oder zwei Schwingungen nach der kathodischen Seite hin auf. Das gleiche Bild zeigte noch mancher andere Versuch. Es ergab sich auch mitunter kürzere Aufeinanderfolge der Wellen in ziemlich gleichmässigen Abständen. Dies zeigt z. B. Fig. 28, die unter *A* reine Salzsäure, unter *B* Salzsäure mit 0·5 Millimol in Arsen zur Anwendung kommt. Bei *C* enthält die Säure schon 1 Millimol.

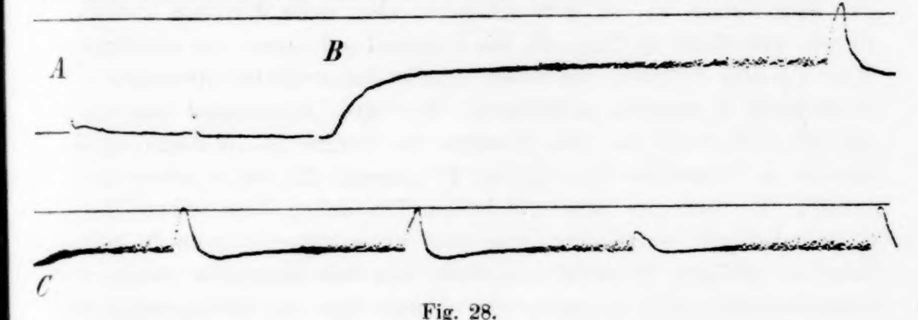


Fig. 28.

Durch Arsenzusätze vergrösserte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, so dass ein gewöhnliches Stück Chrom nur zu wenigen Versuchsstunden ausreichte.

Mit einem Stückchen von einer anderen, ähnlich reinen Chromprobe wie Chrom 36, Chrom 35, ergab sich sogar eine vorzügliche Ausbildung je einer Welle in der gewohnten Form für jede Arsenkonzentration. Fig. 29 stellt diesen Versuch dar; hierbei war *A* mit reiner Salzsäure erhalten worden; bei *B* enthielt die Säure 0·2, bei *C* 0·5 und bei *D* 1·0 Millimol Arsen in einem Liter.

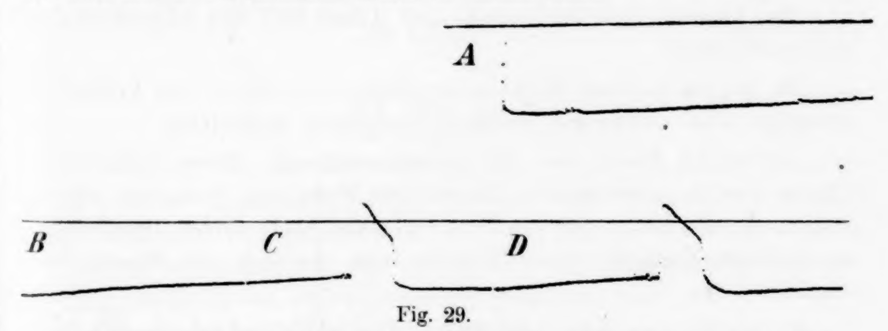


Fig. 29.

Die Kurven mit dem reinen Chrom 36 sagen demnach folgendes aus.

Das reine Chrom 36 zeigt bei der Auflösung in Salzsäure nicht das gewöhnliche Potential des nichtschwingenden Chroms, etwa ± 0

Volt, sondern ein viel unedleres, etwa + 0·15 bis + 0·2 Volt. Dabei verläuft der Vorgang der Auflösung selbst ziemlich langsam. Er wird durch Zusätze von Schwefel und Arsen zur Salzsäure beschleunigt. Doch verhalten sich die beiden Zusätze in Bezug auf ihren Einfluss auf das Potential ganz verschieden. Mit Schwefel in der Säure ändert sich das Potential nur sehr wenig, und zwar wird es noch zinkischer, als es ohne Zusatz ist. Anders dagegen Arsen. Setzt man von ihm der Säurelösung zu, so tritt scheinbar eine neue Reaktion zwischen Chrom und Säure zu Tage, da das Potential auf einen viel niedrigeren Wert (+ 0·05 V.) geht; das Arsen scheint daher als Beschleuniger von bestimmten Vorgängen aufzutreten, die ohne Arsenzusatz gegenüber anderen zurückstanden. Das Potential des Chroms 36 ist damit in den Bereich der Potentiale von Chrom *D'* gelangt, das schon selbst Arsen enthält. Es liegt nun nahe, die beiden Thatsachen, dass reines Chrom in arsenhaltiger Säurelösung, und dass arsenhaltiges Chrom in reiner Salzsäure gleiches Potential aufweisen und Schwankungen geben, zusammenzulegen und zu sagen, dass damit eine der Bedingungen für die periodischen Erscheinungen gefasst sei. Für diese Annahme spricht weiter das Auftreten freiwilliger Abweichungen nach der kathodischen Seite hin — Wellen —, die sich beim Chrom 36 (und 35) in arsenhaltiger Säure vorfinden. Freilich ist die behauptete Identität noch sehr mangelhaft und stützenbedürftig, fehlt doch vor allem beim „künstlich schwingenden" Chrom 36 die regelmässige Periodizität der Erscheinungen.

F. Zusammenfassung.

Das Thatsächliche der vorstehenden Arbeit lässt sich folgenderweise zusammenfassen:

Es werden mehrere Methoden zur Selbstniederschrift von Veränderlichkeiten eines schwachen elektrischen Stromes beschrieben.

Es werden Zellen von der Zusammensetzung: Nichtschwingendes Chrom—Säure—schwingendes Chrom einer Reihe von Versuchen unterworfen, die die Natur der von Prof. Ostwald beobachteten regelmässig wechselnden Zustände dieses Metalles beim Auflösen der Säuren beleuchten sollen.

Es ergiebt sich dabei eine vollständige zeitliche Analogie zwischen den Wasserstoffkurven und den Kurven des elektrischen Verhaltens.

Eine von der Temperatur abhängige maximale Geschwindigkeit eines an der zu untersuchenden Chromelektrode vorbeifliessenden Säure-

stromes ändert die periodische Erscheinung und bringt sie in der Regel zum Verschwinden.

Ein sehr reines Chrom zeigte keine periodischen Erscheinungen.

Zusätze von Schwefel und Arsen zur benutzten Säure haben bei verschiedenen Chromproben sehr auffallende Einflüsse. So ist im besonderen bei dem sehr reinen Chrom ein Zusatz von Arsen zur Säure im stande, Wellen in rudimentärer Form hervorzubringen.

Eine Deutung der beobachteten Erscheinungen lässt sich auf Grund dieser Thatsachen noch nicht geben. Aber ein Weg, auf dem man zur vollständigen Übersicht gelangen kann, scheint mir klar zu liegen. Und dieser Weg soll im folgenden kurz gekennzeichnet werden.

Offenbar hängen die von Professor Ostwald zuerst beobachteten periodischen Erscheinungen beim Chrom mit den von Prof. Hittorf beschriebenen verschiedenen Zuständen des Chroms eng zusammen. Die ersteren erscheinen gewissermassen als eine Variation eines einzelnen, des „aktiven" Zustandes des Chroms, und es gliedert sich die Aufgabe, die Natur der periodischen Erscheinungen zu erforschen, demnach in zwei:

Einmal sind genau die Vorgänge festzustellen, welche den beiden entgegengesetzten Seiten einer einzelnen Periode entsprechen. Und dieser Teil der Aufgabe wird seine Lösung haben, wenn man die Beziehungen zwischen allen Oxydationsstufen des Chroms zahlenmässig kennt. Von Luther[1]) liegen zwar darüber schon Rechnungen vor; doch sind die erhaltenen Zahlen, die sich aus gelegentlichen Messungen von Prof. Hittorf ergaben, nicht genau genug, dass darauf weiter gebaut werden könnte. Vorerst müssen also diese sicher gestellt werden. Ausserdem scheinen, wie aus den Versuchen in Abschnitt E. 4 hervorgeht, bestimmte Zusätze auf diese für die elektromotorischen Kräfte massgebenden Vorgänge spezifisch katalytisch einzuwirken, so dass ähnlich wie bei Ochs[2]) durch sie andere elektromotorische Kräfte als die wahren vorgetäuscht werden. Bekanntermassen erhält man mitunter auch schon so je nach der Stärke des zur Messung entnommenen Stromes und der rascheren oder langsameren Einstellung eines Potentials verschiedene Werte. Wirkt nun der zugesetzte Stoff auf einen dabei in Frage kommenden, langsam verlaufenden Vorgang beschleunigend oder auf einen schnell verlaufenden verzögernd ein, so können ganz

---

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 386 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **19,** 187 (1896); vergl. auch Luther, loc. cit.

unberechenbare Ergebnisse erhalten werden. Also auch diese Einflüsse müssen möglichst eingehend studiert werden.

Der andere Teil der zu lösenden Frage ist der, wie es möglich ist, dass ein regelmässiger Wechsel zwischen je zwei solchen Vorgängen vorhanden ist, ob dazu irgend zwei dienen können, oder ob bestimmte Eigenschaften an diesen Vorgängen nötig sind. Mir scheint die Antwort dieser Frage in den oben angegebenen noch anzustellenden Arbeiten auch mit enthalten zu sein. Prof. Ostwald sagt über diesen Punkt folgendes[1]): „Fragt man, was vorhanden sein muss, damit das Pulsieren eintritt, so ist die Antwort, dass der Ablauf der Vorgänge an irgend einer Stelle unstetig werden muss, so dass er den wirklichen Ursachen nicht annähernd proportional bleibt.“ Dass nun wirklich ein derartiger Sprung vorhanden sein kann, darauf deuten die von Luther[2]) aufgedeckten Verhältnisse bei den Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen hin. Es ist danach möglich, dass man aus einem Oxydationsmittel von geringerer Stärke durch einen Reduktionsvorgang ein höheres Oxydationsmittel erhält und umgekehrt. Es muss dann gezeigt werden können, dass ein solcher Vorgang erst bei gewissen Konzentrationen der beteiligten Stoffe eintritt, wie z. B. auch bei der elektrometrischen Verfolgung einer Titration der rasche, unverhältnismässige Anstieg der Kurve nur unmittelbar beim Neutralitätspunkte erfolgt. Endlich muss der nach dem Sprunge eintretende Vorgang so beschaffen sein, dass er die Bedingungen des „Umklappens“ wieder rückläufig macht.

Es wäre verfrüht, ohne die sichere Grundlage genauer zahlenmässiger Kenntnisse, wie sie die Beantwortung des ersten Teils der Frage liefert, sich schon jetzt von der Periodizität ein Bild zu machen. Dass es aber möglich erscheint, und dass der Weg dazu klar liegt, das darf man hiernach annehmen.

Zum Schlusse kann ich mir die Freude nicht versagen, an dieser Stelle meiner herzlichen Dankbarkeit für die Teilnahme Ausdruck zu geben, mit der Herr Professor Ostwald mich theoretisch und experimentell jederzeit in der ergiebigsten Weise gefördert hat. Nicht minder herzlich danke ich den Herren Dr. Wagner, Dr. Bredig und vor allem Dr. Luther sowie meinem Freunde Dr. Böttger für ihre mannigfaltigen wertvollen wissenschaftlichen Winke während meiner Lernzeit.

[1]) 2. Abhandlung, loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **36**, 385 (1901).

Leipzig, im Mai 1901.

Zur Theorie der Lösungen.

Von

W. Nernst.

Ein grosses Thatsachenmaterial hat gelehrt, dass in sehr verdünnten Lösungen die Gasgesetze exakt gelten, und zwar nicht nur für elektrisch neutrale Moleküle, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch für die Ionen.

Bei höheren Konzentrationen treten, ähnlich wie bei stark komprimierten Gasen, Abweichungen auf, und zwar scheint es, als ob in den Fällen, dass Ionen zugegen sind, diese Abweichungen schon bei relativ verdünnten Lösungen sich stark bemerkbar machen.

Herr Jahn[1]) hat soeben, dieser Thatsache Rechnung tragend, im Anschluss an die Behandlungsweise Planks, eine Theorie der Lösungen entwickelt, die von der Annahme ausgeht, dass bei nicht zu konzentrierten Lösungen lediglich durch eine störende Wechselwirkung der Ionen untereinander Abweichungen von den Gasgesetzen eintreten. Es ist aber wohl durch manche Beobachtungen sichergestellt, dass, wenigstens in gewissen Fällen, sich schon in mässig konzentrierten Lösungen auch eine störende Wechselwirkung zwischen Ionen und elektrisch neutralen Molekülen bemerkbar macht.

Molekulartheoretisch kann man dies so ausdrücken, dass, wie Herr Jahn zuerst betont hat, beim Zusammenstoss der Ionen wegen ihrer elektrischen Ladungen eine stärkere gegenseitige Wechselwirkung eintritt, als beim Zusammenstoss von elektrisch neutralen Molekülen untereinander, dass aber auch, wie ich hinzufügen möchte, wegen dielektrischer Kräfte solche Wechselwirkung statthat, sobald ein elektrisch neutrales Molekül durch Zusammenstoss in das elektrostatische Feld eines Ions gelangt.

Gegen einzelne Schlussfolgerungen der Theorie Jahns erhob ich brieflich meinem verehrten Kollegen gegenüber Bedenken, die er in der loyalsten Weise anerkannt hat[2]). Ohne weiter auf gewisse Differenzpunkte untergeordneter Art hier einzugehen, möchte ich meiner-

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 490 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **38**, 125 (1901).

seits eine, wie ich glaube, anschaulichere, allgemeinere und wohl auch strengere Behandlungsweise der „nicht idealen“ Lösungen geben, nicht aber ohne ausdrücklich hervorzuheben, dass die erwähnte Arbeit Herrn Jahns und ein intensiver brieflicher Verkehr mit ihm mir die Anregung zu der nachfolgenden Studie gegeben hat.

Den Weg, der meines Erachtens einzuschlagen ist, wenn man die Theorie der idealen Lösungen zu einer Theorie von konzentrierteren Lösungen ausbauen will, die jedoch immerhin noch das Lösungsmittel im starken Überschuss enthalten sollen, glaube ich bereits 1893 durch folgende Bemerkung vorgezeichnet zu haben [1]):

„Es wird nunmehr nahegelegt, das Problem in Angriff zu nehmen, wie der chemische Gleichgewichtszustand vom Mengenverhältnisse abhängt, wenn die verschiedenen Molekülgattungen in beliebigen Konzentrationen zugegen sind; die Komplikationen, die hier eintreten, bestehen darin, dass die Teilungskoëffizienten Funktionen der Konzentrationen anderer Molekülgattungen, d. h. des jeweiligen Gleichgewichts werden. Doch möchte ich hier darauf verzichten, die hieraus sich ergebenden allgemeinen Formeln zu entwickeln, teils weil sie wenig übersichtlich ausfallen, besonders aber weil ich mich damit auf ein vom Experimente noch sehr wenig und zielbewusst wohl noch garnicht bebautes Gebiet begeben würde.“

Auch heute noch bin ich überzeugt, dass lediglich durch Ausführung des obigen Gedankens ein sicherer Fortschritt auf diesem immer noch sehr diskutablen Gebiete zu erzielen sein wird. Im folgenden möchte ich den Versuch machen, eine Theorie der Lösungen von dem erwähnten Gesichtspunkte aus zu entwickeln.

Wir betrachten z. B. eine wässerige Lösung, in der verschiedene gelöste Stoffe sich befinden mögen; um unsere Rechnungen aber nicht unnötig weitschweifig werden zu lassen, wollen wir uns auf drei gelöste Molekülgattungen beschränken.

Bei einer idealen verdünnten Lösung gilt für jede Molekülgattung Daltons Absorptionsgesetz, d. h. es ist:

$$\pi_1 = A_1 c_1, \qquad \pi_2 = A_2 c_2, \qquad \pi_3 = A_3 c_3;$$

darin bedeutet π den Dampfdruck, A einen Proportionalitätsfaktor und c die Konzentration, während der Index 1 bis 3 sich auf die drei Molekülgattungen bezieht. Wenn aber die Gasgesetze ihre strenge Gültigkeit

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, **351** (1893)

verlieren, so wird eine Abweichung von **Daltons** Gesetz eintreten, der wir jedenfalls in erster Annäherung durch Ausdrücke der Form:

$$\pi_1 = A_1 c_1 (1 + \alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3), \tag{I}$$

oder:

$$\pi_1 = A_1 c_1 e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3} \tag{II}$$

Rechnung tragen können. Für nicht zu grosse Werte der Konzentrationen und der Koëffizienten α werden beide Ausdrücke praktisch identisch; da aber die Form (II) für die unten folgenden Rechnungen sehr viel bequemer ist und vielleicht auch als Interpolationsformel den thatsächlichen Verhältnissen sich besser anpasst, als Form (I), so wollen wir die Abweichungen von den Gasgesetzen durch die Formeln darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \pi_1 &= A_1 c_1 e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3}, \\ \pi_2 &= A_2 c_2 e^{\alpha_2 c_2 + \alpha_{21} c_1 + \alpha_{23} c_3}, \\ \pi_3 &= A_3 c_3 e^{\alpha_3 c_3 + \alpha_{31} c_1 + \alpha_{32} c_2}. \end{aligned}\right\} \tag{a}$$

Es tragen die Koëffizienten α_1, α_2, α_3 der gegenseitigen Wechselwirkung gleichartiger, die Koëffizienten α_{12} u. s. w. der gegenseitigen Wechselwirkung verschiedenartiger Moleküle Rechnung. Im folgenden wird sich ergeben, dass die wichtigsten Erscheinungen der Lösungen ausser durch die Gasgesetze von jenen Koëffizienten beherrscht werden, und dass daher umgekehrt letztere auf die mannigfachste Weise bestimmbar sind.

Als **Konzentration** soll im folgenden das Verhältnis der Zahl n der gelösten Moleküle eines Stoffes zur Zahl der Wassermoleküle N bezeichnet werden; wir setzen also:

$$c_1 = \frac{n_1}{N}, \quad c_2 = \frac{n_2}{N}, \quad c_3 = \frac{n_3}{N}; \tag{b}$$

diese Definition dürfte für die hier befolgten Zwecke weitaus die einfachste sein, indem sie uns in den Stand setzt, die nachfolgenden Rechnungen **ohne jede weitere Vernachlässigung** durchzuführen.

Die Dampfspannung p des Wassers finden wir durch folgende Betrachtung.

Gegeben seien zwei Lösungen, die auf n_1, n_2, n_3 Molekeln gelöster Stoffe N, bezw. $N + \Delta N$ Moleküle Wasser enthalten mögen, und deren Mengen wir uns so gross denken wollen, dass während der nachfolgend beschriebenen Operationen ihre Konzentrationen sich nicht merklich ändern. Die Arbeit, um $N + n_1 + n_2 + n_3$ Molekeln der betreffenden Molekülgattungen von (I) nach (II) zu befördern, beträgt dann:

$$RT\left(N \ln \frac{p}{p + \Delta p} + n_1 \ln \frac{\pi_1}{\pi_1 + \Delta \pi_1} + \cdots\right);$$

wenn wir dann von Lösung II uns $N + \Delta N$ Moleküle Wasser nebst den darin befindlichen gelösten Molekülen $(n_1 + n_2 + n_3)$ abgetrennt denken, so können wir die abgetrennte Menge auf die Zusammensetzung von Lösung I dadurch bringen, dass wir ΔN Moleküle Wasser zu Lösung II hinüberdestillieren; hierzu ist die Arbeit:

$$RT \int_{N+\Delta N}^{N} \ln \frac{p'}{p + \Delta p} \cdot dN$$

erforderlich, worin p' die während dieses Prozesses zwischen $p + \Delta p$ und p variable Dampfspannung des Wassers bezeichnet. Nach Ausführung dieser Operation können wir ohne Arbeitsleistung die $N + n_1 + n_2 + n_3$ Molekeln Lösung I wieder beimischen, wodurch wir zum Anfangszustand zurückgekehrt sind.

Bei diesem reversiblen isothermen Kreisprozess muss die Summe der aufgewandten Arbeiten verschwinden; es wird also:

$$N \ln \frac{p}{p + \Delta p} + n_1 \ln \frac{\pi_1}{\pi_1 + \Delta \pi_1} + n_2 \ln \frac{\pi_2}{\pi_2 + \Delta \pi_2} + n_3 \ln \frac{\pi_3}{\pi_3 + \Delta \pi_3} + \\ + \int_{N+\Delta N}^{N} \ln \frac{p'}{p + \Delta p} dN = 0. \quad \text{(c)}$$

Lassen wir nunmehr ΔN und damit auch Δp, $\Delta \pi_1$ u. s. w. sehr klein werden, so wird, da p' zwischen den Grenzen p und $p + dp$ variiert, das Integral in vorstehender Gleichung kleiner als:

$$\frac{dp}{p} dN,$$

also jedenfalls unendlich klein zweiter Ordnung, so dass es neben den übrigen Summanden, die unendlich klein erster Ordnung werden, verschwindet. Wir bekommen somit[1]):

$$N \frac{dp}{p} + n_1 \frac{d\pi_1}{\pi_1} + n_2 \frac{d\pi_2}{\pi_2} + n_3 \frac{d\pi_3}{\pi_3} = 0, \quad \text{(d)}$$

oder wenn wir die Ausdrücke (a) einführen:

$$N \frac{dp}{p} + n_1 \frac{(1 + \alpha c_1) dc_1 + \alpha_{12} c_1 dc_2 + \alpha_{13} c_1 dc_3}{c_1} + \ldots,$$

und wenn wir schliesslich durch N dividieren und die Gleichungen (b) berücksichtigen:

$$\left. \begin{aligned} d \ln p + (1 + \alpha_1 c_1 + \alpha_{21} c_2 + \alpha_{31} c_3) dc_1 + (1 + \alpha_2 c_2 + \alpha_{12} c_1 + \\ \alpha_{32} c_3) dc_2 + (1 + \alpha_3 c_3 + \alpha_{13} c_1 + \alpha_{23} c_2) dc_3 = 0. \end{aligned} \right\} \quad \text{(e)}$$

---

[1]) Vergl. H. J. S. Sand, Diese Zeitschr. **36**, 503 (1901).

Nun ist p eindeutig durch die Konzentration der gelösten Molekülgattungen bestimmt; mit anderen Worten, es muss der auf der rechten Seite der Gleichung befindliche Ausdruck ein vollständiges Differential sein, so dass wir bekommen:

$$-\frac{\partial \ln p}{\partial c_1} = 1 + \alpha_1 c_1 + \alpha_{21} c_2 + \alpha_{31} c_3, \ldots$$

Vertauschen wir bei zweimaliger Differenzierung nach je zwei verschiedenen Konzentrationen die Reihenfolge der Differentiation, so wird:

$$\alpha_{12} = \alpha_{21}, \quad \alpha_{13} = \alpha_{31}, \quad \alpha_{23} = \alpha_{32},$$

wodurch die Zahl der empirischen Konstanten unserer Gleichungen von neun auf sechs reduziert wird.

Die Integration von (e) ist nunmehr sofort ausführbar; es wird:

$$\ln p + c_1 + \frac{\alpha_1}{2} c_1^2 + c_2 + \frac{\alpha_2}{2} c_2^2 + c_3 + \frac{\alpha_3}{2} c_3^2 + \alpha_{12} c_1 c_2 + \alpha_{23} c_2 c_3 + \alpha_{13} c_1 c_3 + \text{konst.} = 0.$$

Für reines Wasser, d. h. $c_1 = c_2 = c_3 = 0$, wird $-\ln p_0 = \text{konst.}$, so dass wir schliesslich erhalten:

$$\ln\frac{p_0}{p} = c_1 + \frac{\alpha_1}{2} c_1^2 + c_2 + \frac{\alpha_2}{2} c_2^2 + c_3 + \frac{\alpha_3}{2} c_3^2 + \alpha_{12} c\; c_2 + \alpha_{23} c_2 c_3 + \alpha_{13} c_1 c_3. \quad \text{(f)}$$

Über das Molekulargewicht des flüssigen Wassers wird, wie ausdrücklich zur Vermeidung von Missverständnissen bemerkt sei, offenbar keinerlei Voraussetzung gemacht.

Bei der Behandlung von Elektrolyten tritt als eine weitere Bedingung noch hinzu, dass die positiven und negativen Ionen in elektrisch äquivalenter Menge, sowohl in Lösung, wie im Gasraum, vorhanden sein müssen; es ist also z. B., wenn wir die vorstehenden Gleichungen auf einen binären Elektrolyt anwenden wollen und unter c_1 die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle, unter c_2 und c_3 diejenigen der Ionen verstehen:

$$c_2 = c_3, \quad \pi_2 = \pi_3,$$

und da dies für alle möglichen Konzentrationsverhältnisse gilt[1]), auch:

$$A_2 = A_3, \quad \alpha_2 = \alpha_3, \quad \alpha_{12} = \alpha_{13}.$$

Wollte man übrigens wegen der Existenz von Ionen im Gasraume Bedenken hegen, die übrigens meiner Ansicht nach für die hier befolgten Ziele irrelevant sind, so mag man sich anstatt des Gasraumes ein zweites, mit Wasser nicht merklich mischbares Lösungsmittel vorstellen, in welchem die betrachteten Substanzen sehr wenig löslich sind. Dann gelten für den osmotischen Druck π der einzelnen Molekül-

[1]) Vergl. hierzu auch Nernst, Diese Zeitschr. **9**, 139 (1892).

gattungen, bez. Ionen in diesem zweiten Lösungsmittel den Gleichungen (a) ganz analoge Formeln, weil im zweiten Lösungsmittel die betreffenden gelösten Stoffe sich im idealen Gaszustande befinden.

Ebenso kann man in den Fällen, dass wegen zu hohen Dampfdruckes etwa die Anwendung der Gasgesetze auf die π-Werte bedenklich erscheint, für letztere den osmotischen Druck in einem Lösungsmittel der soeben charakterisierten Art einführen.

Osmotischer Druck. Bis zu ziemlich hohen Konzentrationen[1]) gilt für den osmotischen Druck P die Gleichung:

$$P = \frac{S}{M_0} . RT \ln \frac{p_0}{p},$$

worin S das spezifische Gewicht des reinen Lösungsmittels und M_0 sein Molekulargewicht im Gaszustande bezeichnet: der Wert für $\ln \frac{p_0}{p}$ ist der Gleichung (f) zu entnehmen.

Gefrierpunktserniedrigung. Die Gefrierpunktserniedrigung t berechnet sich nach Dieterici[2]) aus der Gleichung:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{t\varrho}{RTT_0}\left(1 - \frac{C_1 - C_2}{2} . \frac{T_0}{\varrho} . \frac{t}{T}\right); \tag{g}$$

darin ist ϱ die Schmelzwärme, T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels und $T = T_0 - t$ derjenige der Lösung; $C_1 - C_2$ ist die Differenz der spezifischen Wärmen von flüssigem und festem Lösungsmittel. Wenn wir für das in den Klammern stehende Korrektionsglied die Zahlenwerte einsetzen, so wird Gleichung (g):

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{t\varrho}{RTT_0}\left(1 - 0{\cdot}81 \frac{t}{T}\right);$$

bei Gefrierpunktserniedrigungen bis zu wenigen Dezigraden wird man das Korrektionsglied wohl stets vernachlässigen können. Unter dieser Bedingung ergiebt sich, indem wir ferner den dann sehr kleinen Unterschied zwischen T und T_0 vernachlässigen, nach Gleichung (f):

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c_1 + \frac{\alpha_1}{2} c_1^{\,2} + c_2 + \frac{\alpha_2}{2} c_2^{\,2} + c_3 + \frac{\alpha_3}{2} c_3^{\,2} + \alpha_{12} c_1 c_2 + \alpha_{23} c_2 c_3 + \alpha_{13} c_1 c_3.$$

Für einen binären Elektrolyten erhalten wir also, indem wir mit c_1 die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle und mit $c_2 = c_3$ diejenige der beiden Ionen bezeichnen und, wie oben gefunden, $\alpha_2 = \alpha_3$.

[1]) Vgl. dazu Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) S. 161. 162.

[2]) Wied. Ann. **52**, 263 (1894).

$\alpha_{12} = \alpha_{13}$ setzen:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c_1 + 2c_2 + \frac{\alpha_1}{2}c_1^{\,2} + 2\alpha_{12}c_1c_2 + c_2^{\,2}(\alpha_2 + \alpha_{23}). \tag{h}$$

Jahn nimmt in seiner Theorie an, dass die Werte von α_1 und α_{12} zu vernachlässigen seien; wir würden dann bekommen:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c_1 + 2c_2[1 + c_2(\alpha_2 + \alpha_{23})].$$

Aus den Formeln Jahns ergiebt sich (freilich nur unter gewissen Vernachlässigungen):

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c_1 + 2c_2\left(1 - \frac{\ln\lambda}{2}c_2\right),$$

worin:
$$\frac{\ln\lambda}{2} = \frac{\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{12}}{R}$$

bezeichnet. Der Vergleich beider Formeln lehrt, dass die in Jahns Theorie etwas abstrakten φ-Koëffizienten mit den von mir eingeführten α-Koëffizienten, welch letztere der Abweichung von den einfachen Löslichkeitsgesetzen Rechnung tragen, in der einfachen Beziehung stehen:

$$\frac{\varphi_{11} + \varphi_{22}}{R} = -\alpha_2, \quad \frac{\varphi_{12}}{R} = -\alpha_{23}.$$

Gesetz der chemischen Massenwirkung. Die Theorie des chemischen Gleichgewichts in der Lösung ergiebt sich sehr einfach durch folgende Bemerkung. Auf die Dampfdrucke (π-Werte) ist das Gesetz der Massenwirkung ohne weiteres anwendbar; die π-Werte bestimmen aber ihrerseits nach den Grundgleichungen (a) die Konzentrationen in der Lösung.

Als Beispiel wollen wir die Dissociation eines binären Elektrolyts betrachten, woselbst $\pi_2 = \pi_3$ und $c_2 = c_3$ wird. Es ergiebt sich dann:

$$\frac{\pi_2^{\,2}}{\pi} = \text{konst.}$$

und mit Berücksichtigung von (a):

$$\frac{c_2^{\,2}}{c_1}\, e^{2c_2(\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_1(2\alpha_{12} - \alpha_1)} = K. \tag{i}$$

Der Vergleich dieser Formel mit Gleichung (h) lehrt, dass die an den Gefrierpunktserniedrigungen und die an dem Ausdruck $\frac{c_2^{\,2}}{c_1}$ anzubringenden Korrektionen von gleicher Grössenordnung sind; wenn das

Massenwirkungsgesetz nicht exakt gilt, darf man also auch nicht Dissociationsgrade aus Gefrierpunkten berechnen[1]).

Setzen wir wiederum, wie oben, mit Jahn:

$$\alpha_1 = \alpha_{12} = 0,$$

so ergiebt sich aus (i) die von Jahn abgeleitete Formel, wobei, wie oben,

$$\frac{\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{12}}{R} = -(\alpha_2 + \alpha_{23}) \text{ ist.}$$

Löslichkeit. Die Anwesenheit eines gelösten Stoffes als Bodenkörper liefert die einfache Bedingung, dass sein π-Wert konstant ist; Zusatz eines zweiten Stoffes wird nach den Grundgleichungen (a) π beeinflussen, und es wird also die Löslichkeit des festen Körpers sich insofern ändern, als soviel ausfallen oder sich lösen wird, bis der ursprüngliche π-Wert wieder hergestellt ist.

Als Beispiel betrachten wir den jüngst von Rothmund[2]) theoretisch und von Wilsmore experimentell untersuchten Fall der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit zweier Stoffe. Es seien c_1 und c_2 die Löslichkeiten der einzelnen Stoffe, c_1' und c_2' die Löslichkeiten in gemeinsamer Lösung; die Konstanz der π-Werte für beide Körper ($\pi_1 = \pi_1'$, $\pi_2 = \pi_2'$) liefert die Gleichungen:

$$c_1 e^{\alpha_1 c_1} = c_1' e^{\alpha_1 c_1' + \alpha_{12} c_2'},$$

$$c_2 e^{\alpha_2 c_2} = c_2' e^{\alpha_2 c_2' + \alpha_{12} c_1'};$$

Logarithmierung liefert:

$$\ln \frac{c_1}{c_1'} = \alpha_1 c_1' + \alpha_{12} c_2' - \alpha_1 c_1, \tag{k}$$

$$\ln \frac{c_2}{c_2'} = \alpha_2 c_2' + \alpha_{12} c_1' - \alpha_2 c_2. \tag{l}$$

Rothmund macht bei seiner thermodynamischen Ableitung die Voraussetzung, dass für jeden einzelnen Stoff die Gasgesetze gelten, und dass die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit in einer Wechselwirkung der Stoffe ihre Ursache finden; in der Sprache der hier entwickelten Theorie liefert dies die Bedingung:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0.$$

In der That folgt dann sofort die von Rothmund gegebene Glei-

[1]) Aus den sehr erheblichen Abweichungen der Gleichung der Dissociationsisotherme ergiebt sich also, dass auch die aus den Gefrierpunkten berechneten Dissociationsgrade erheblich fehlerhaft sein müssen; das Gleiche folgt natürlich für die davon wenig verschiedenen aus der Leitfähigkeit berechneten Werte.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 675 (1901).

chung (indem wir hier von elektrolytischer Dissociation absehen, d. h. $i = 1{\cdot}00$ setzen):

$$c_1' \ln \frac{c_1}{c_1'} = c_2' \ln \frac{c_2}{c_2'}.$$

Nun hat Wilsmore die vorstehende Gleichung mit grosser Sorgfalt geprüft und gut bestätigt gefunden; es wäre aber wohl voreilig, wenn man umgekehrt daraus schliessen wollte, dass thatsächlich die α_1- und α_2-Werte neben α_{12} klein sind. Bei den Versuchen Wilsmores waren die Werte von $c_1' - c_1$ und von $c_2' - c_2$ immerhin klein gegen c_1' und c_2', und dann wird der Einfluss von $\alpha_1(c_1' - c_1)$ klein gegen $\alpha_{12}c_2'$, derjenige von $\alpha_2(c_2' - c_2)$ klein gegen $\alpha_{12}c_1'$, auch wenn α_1 und α_2 nicht neben α_{12} zu vernachlässigen sind. Jedenfalls aber beweist das in neuerer Zeit vielfach untersuchte Phänomen einer Löslichkeitsbeeinflussung, die sich nicht aus den Gasgesetzen und dem Gesetze der Massenwirkung erklären lässt, dass man die Theorie doch wohl ein wenig zu eng fasst, wenn man, wie es Jahn thut, die gegenseitige Beeinflussung von Ion und Nichtelektrolyt von vornherein als verschwindend klein annimmt.

Die gleichzeitige Löslichkeit verschiedener Gase, die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln und ähnliche Löslichkeitserscheinungen sind wohl ohne weiteres nach den dargelegten Gesichtspunkten zu behandeln.

Elektromotorische Kraft. Die Arbeit, um einen Elektrolyten, dessen elektrisch neutrale Moleküle den Dampfdruck π_1 besitzen mögen, von einer Lösung zu einer zweiten zu befördern, ist:

$$A = RT \ln \frac{\pi_1'}{\pi_1''},$$

oder auch gleich:

$$A = 2RT \ln \frac{\pi_2'}{\pi_2''},$$

wenn π_2 der Dampfdruck der Ionen ist. Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette ohne Überführung ist nun aber bekanntlich gleich jener Arbeit; mit Berücksichtigung von (a) ergiebt sich also:

$$\left.\begin{aligned} E &= RT\left[\ln \frac{c_1'}{c_1''} + \alpha_1(c_1' - c_2') + 2\alpha_{12}(c_2' - c_2'')\right] \\ &= 2RT\left(\ln \frac{c_2'}{c_2''} + (\alpha_2 + \alpha_{23})(c_2' - c_2'') + \alpha_{12}(c_1' - c_1'')\right). \end{aligned}\right\} \quad \text{(m)}$$

worin R, die „elektrolytische Gaskonstante“, $0{\cdot}861.10^{-4}$ ist, wenn wir E in Volt ausgedrückt erhalten wollen.

In meiner früheren Notiz[1]) bemerkte ich, dass die in neuerer Zeit viel benutzte Formel:

$$E = 2RT \ln \frac{c_2'}{c_2''} \qquad (n)$$

lediglich voraussetzt, dass für die Ionen die Gasgesetze gelten; in der That geht Gleichung (m) in vorstehende Form über, wenn:

$$\alpha_2 = \alpha_{23} = \alpha_{12} = 0$$

ist. Die gegenteilige Bemerkung Herrn Jahns[2]), wonach die obige Gleichung „mit der Gleichung der Dissociationsisotherme steht und fällt", ist unzutreffend, weil letztere Gleichung, auch wenn Gleichung (n) zutrifft, ungültig wird, falls α_1 einen merklichen Betrag haben sollte (übrigens auch dann, wenn die nicht dissociierten Moleküle sich associieren sollten).

Die Gleichung übrigens, die Jahn[3]) giebt, befindet sich auch unter seinen vereinfachenden Annahmen nicht im Einklange mit meinen obigen Formeln; es rührt dies daher, dass Jahn die „Formel von Arrhenius":

$$dE = RT\left(\iota \frac{dc}{c} + di\right)$$

(c = Gesamtkonzentration, ι van't Hoffs Koëffizient) verwendet und im Sinne von Arrhenius:

$$\iota = \frac{c + C}{c}$$

setzt. Dies ist aber unstatthaft, wie ich schon kürzlich[4]) betont habe; die „Formel von Arrhenius" ist mit den meinigen identisch, wenn die Gasgesetze exakt gelten, und sie wird mit den Helmholtzschen Formeln identisch, wenn man ι aus Gefrierpunkten ableitet. Irgend eine selbständige Bedeutung besitzt diese Formel also nicht; wohl aber kann sie in der widerspruchsvollen Darstellungsweise von Arrhenius zu Irrtümern Veranlassung geben, wie das vorliegende Beispiel deutlich zeigt.

Übrigens möchte ich noch bemerken, dass ein binärer Elektrolyt durch nur drei α-Werte charakterisiert wird, nämlich durch α_1, α_{12} und $\alpha_2 + \alpha_{23}$, deren Einfluss wahrscheinlich in der genannten Reihenfolge ansteigt.

Verdünnungswärme. Die Wärmeentwickelung bei Zusatz von 1 Mol Wasser zu einer grossen Menge der Lösung ist nach Kirchhoff:

---

[1]) Diese Zeischr. **36**, 598 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **37**, 49 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 501 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **36**, 598 (1901).

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT},$$

ausser in dem Falle, dass ein chemisches Gleichgewicht mit der Temperatur sich verschiebt, kann man in der Gleichung (f) die Konzentrationen als von der Temperatur unabhängig ansehen, so dass also unter dieser Bedingung die Verdünnungswärme lediglich durch die $\frac{d\alpha}{dT}$-Werte bestimmt wird.

Nach einer Beobachtung von Rothmund[1]), der bereits auch seinerseits mit Hilfe der Thermodynamik den entsprechenden Schluss zog, scheinen die α-Werte sich kaum mit der Temperatur zu ändern, d. h. es würde die Verdünnungswärme sehr klein sein.

Thermodynamisches Potential. Um schliesslich die obige Beobachtungsweise an die in neuerer Zeit vielfach (vielleicht unnötig viel) benutzten thermodynamischen Funktionen anzuschliessen, genüge die Bemerkung, dass, da das thermodynamische Potential in koëxistierenden Phasen gleich ist, diese Funktion für die zur Konzentration $c_1, c_2 \ldots$ gelösten Stoffe einfach gleich ist dem thermodynamischen Potentiale eines idealen Gases vom Drucke $\pi_1, \pi_2 \ldots$ —

Die vorstehend abgeleiteten Formeln sind, soweit ich sehe, völlig exakt, d. h. sie folgen ohne jede weitere Vernachlässigung aus den Grundgleichungen (a). Letztere dürften ihrerseits bis zu ziemlich hohen Konzentrationen zutreffen.

Offenbar ist es eine für die Theorie der Lösungen grundlegende Aufgabe, an einer Reihe von Beispielen die Zahlenwerte der α-Werte zu bestimmen, die auf das Verhalten der in Lösung befindlichen Stoffe, speziell der Ionen, neues Licht zu werfen im stande sein dürften.

Aus dem bisherigen Zahlenmaterial kann man, worauf mich Rothmund aufmerksam machte, der sich ja bereits wiederholt mit den Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen beschäftigt hat, und dem ich bei wiederholter Besprechung der hier obwaltenden Verhältnisse manchen wertvollen Hinweis verdanke, wohl nur so viel mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass bei mässigen Konzentrationen der Einfluss der α-Werte für Nichtelektrolyte verschwinden dürfte. Wir gedenken in einer Reihe weiterer Arbeiten neues experimentelles Material zu erbringen und numerische Rechnungen mitzuteilen.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 411 (1900).

Nachtrag.

Vor einiger Zeit hatte Herr Arrhenius[1]) einige Einwände gegen meine Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen in ihrer Anwendung auf nicht völlig dissociierte Lösungen erhoben. Da diese Ausführungen mir in keiner Weise geeignet schienen, zur Klärung der von Herrn Arrhenius behandelten Frage etwas beizutragen, so glaubte ich, seine mir höchst befremdlichen Angriffe nicht mit Stillschweigen übergehen zu dürfen, und ich unterzog die Arbeit des Herrn Arrhenius einer Kritik, die meines Erachtens die Unrichtigkeit seiner Angriffe gegen mich ergab. Gleichzeitig und unabhängig sind übrigens einige der Irrtümer des Herrn Arrhenius auch von anderen Seiten hervorgehoben worden[2]).

Meine Einwände übergeht Herr Arrhenius[3]) in einer ganz neuerdings erschienenen Arbeit grossenteils mit Stillschweigen; da aber Herr Arrhenius, wie es scheint, an seinem, meines Erachtens ganz widerspruchsvollen Standpunkte festhält, so muss ich nochmals das Wort dazu ergreifen.

Ich schicke voraus, dass die neue Notiz des Herrn Arrhenius in einer dermassen gewundenen Form mir abgefasst erscheint, dass ich häufig gar nicht zu erkennen vermag, was er eigentlich will.

Um ein Beispiel zu erwähnen, so ging Herr Arrhenius in seiner ersten Arbeit von den Gleichungen aus:

$$\pi v = \iota RT, \quad \iota = 1 + \alpha; \qquad \text{(o)}$$

α bezeichnet er ausdrücklich (S. 31) als Dissociationsgrad.

Ich wies darauf hin, dass die Gleichungen (o) genügen, um mit völliger Sicherheit das Gesetz der chemischen Massenwirkung thermodynamisch abzuleiten. Den Lesern dieser Zeitschrift brauche ich dies nicht näher zu erörtern und, obwohl Herr Arrhenius dies in seiner neuen Notiz (klar spricht er sich nicht darüber aus) nicht zuzugeben scheint, so sehe ich keinen Anlass, mit ihm über solche längst erledigte Dinge zu debattieren. Ich sagte ausdrücklich: „Damit ist denn ein weiterer circulus vitiosus in den Ausführungen des Herrn Arrhenius klargelegt; er macht in einer Notiz, die sich im Anschluss an Jahn mit den Abweichungen vom Gesetze der chemischen Massenwirkung beschäftigen soll, Prämissen, aus denen mit Notwendigkeit, d. h. mit

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901).

[2]) Vgl. besonders die gründliche Studie des Herrn H. J. S. Sand, Diese Zeitschrift **36**, 499 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **37**, 315 (1901).

den gleichen thermodynamischen Prinzipien, die Herr Arrhenius anwendet, eben jenes Gesetz der chemischen Massenwirkung folgt. Die Sache liegt natürlich einfach so, dass .... mindestens eine der drei Prämissen nicht exakt zutrifft.“ Hierauf liess ich eine Diskussion über die verschiedenen möglichen Abweichungen von den Gasgesetzen folgen.

Was thut darauf Herr Arrhenius? Seine Arbeit beginnt mit den Worten: „Mein erster ... Aufsatz hat von Seiten der Herren Jahn und Nernst Widersprüche erregt. Herr Jahn verwendet fortwährend die Gasgesetze. Herr Nernst thut es in vielen Fällen ..., aus anderen geht es deutlich hervor, dass er diese Gesetze im betreffenden Fall nicht für hinreichend exakt hält ...... Wenigstens sollte man, wenn darüber diskutiert wird, ob das Ostwaldsche Gesetz, welches aus den Gasgesetzen folgt, gültig ist, nicht, wenigstens nicht ohne eingehende Prüfung, annehmen, dass die Gasgesetze gültig seien.“ Und späterhin (S. 320) bemerkt er: ... man ersieht auch, dass die Behauptung von Herrn Nernst, dass „man selbstverständlich mittels der Formeln (b), (d) und (f) identische Resultate findet — immer natürlich die Gültigkeit der Prämissen vorausgesetzt“ — so gedeutet werden muss, dass eben die von Herrn Nernst angewandten Prämissen (die Annahme der unbeschränkten Gültigkeit der Gasgesetze) nicht richtig sind.“

Die vorstehenden Citate liefern also das wohl überraschende Resultat, dass Herr Arrhenius, nachdem ich ihm die Unhaltbarkeit seines Standpunktes [Gasgesetze, gegeben durch Gleichungen (0)] klar nachgewiesen habe, er mir zum Vorwurf macht, dass ich mich auf diesen Standpunkt gestellt hätte.

Herr Jahn bemerkte in seiner Erwiderung an einer Stelle sehr richtig, dass „Herr Arrhenius in seiner letzten Abhandlung ein klein wenig den Standpunkt verschiebt, indem er Nernst und mir vorwirft, wir hätten ihn missverstanden“. Ich darf wohl hinzufügen, dass mir gegenüber Herr Arrhenius die Dinge einfach auf den Kopf stellt.

Man wird es begreifen, dass ich keine Lust verspüre, eine derartig unerspriessliche Polemik fortzusetzen. Zum Glück kann ich die neuere Arbeit des Herrn Arrhenius, indem ich ausdrücklich erkläre, dass ich im übrigen an meiner früheren Kritik in allen Punkten festhalte, mit wenigen Worten erledigen und mir jedes Eingehen auf seine weiteren, ebenso überraschende Äusserungen mir gegenüber ersparen.

Herr Arrhenius will nämlich in seiner in Rede stehenden Notiz (die er übrigens ausdrücklich tituliert: „Zur Berechnungsweise des

32*

Dissociationsgrades starker Elektrolyte") den Dissociationsgrad aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet sehen. Um mich vor weiteren Unterstellungen der oben gekennzeichneten Art seitens des Herrn Arrhenius nach Möglichkeit zu schützen, citiere ich wörtlich: „Es zeigt sich aber, dass in dem betreffenden Fall der aus Gefrierversuchen ermittelte i-Wert innerhalb der Versuchsfehler dem Wert $i = 1 + \alpha$ gleich gesetzt werden kann, wo α den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Wert des Dissociationsgrades vorstellt."

Nun ist von vornherein klar, dass man Dissociationsgrade nur dann aus Gefrierversuchen (d. h. nach Avogadros Regel) berechnen kann, wenn die Gasgesetze gültig sind. In der oben entwickelten Theorie (S. 493) ergiebt sich demgemäss, dass die α-Werte, welche den quantitativen Ausdruck der Abweichungen von den Gasgesetzen angeben, sowohl zur Dissociationsisotherme wie zur Gefriergleichung Korrektionsglieder (und zwar von gleicher Grössenordnung) liefern. Herr Arrhenius nimmt also ganz unbegreiflicher Weise, obwohl er Herrn Jahn und mich noch extra ermahnt, „man solle nicht ohne eingehende Prüfung die Gasgesetze als gültig annehmen", selber auch in seiner neuen Arbeit die Gasgesetze für exakt an, wo es sich gerade um Deutungen von Abweichungen von denselben handelt, und hält somit an einem circulus vitiosus fest, dessen Unstatthaftigkeit in meiner früheren Notiz ihm klar zu machen ich mich offenbar vergeblich bemüht habe.

Referate.

33. Über das Gesetz von Boyle bei sehr niedrigen Drucken II. von A. Batelli (Nuovo Cimento [5] **1**, 81—111, Februar 1901). Mit dem im ersten Teile der Arbeit (Nuovo Cimento Januar 1901) beschriebenen Apparat sind die Versuche jetzt fortgesetzt mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Für Wasserstoff wurde die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes bis zum Druck von 0·02 mm *Hg* nachgewiesen. Sauerstoff zeigt nur in der Nähe von 0·7 mm *Hg* das zuerst von Bohr aufgefundene eigentümliche sprungartige Verhalten. Kohlensäure lässt sich bei niederen Drucken mehr zusammenpressen, als das Gesetz es verlangt. Weitere Versuche über den Einfluss der Gefässwände ergeben, dass Wasserstoff durch die Glas- und Eisencylinder überhaupt nicht, Luft und Sauerstoff sehr wenig, Kohlendioxyd dagegen ziemlich beträchtlich absorbiert werden. Die Abweichungen des letzteren vom Boyleschen Gesetz lassen sich wohl auf diese Thatsache zurückführen. *G. Just.*

---

34. Über die Färbung von Violursäurelösungen von G. Magnanini und V. Zunino (Memorie della R. Accad. d. Scienze etc. [3], **1**, 3—11). Unter Zuhilfenahme der Gesetze isohydrischer Lösungen zeigen die Verff. durch spektrographische Untersuchungen, dass Violursäure sich in Bezug auf ihre Dissociation genau so verhält wie andere Säuren, bei denen die Existenz zweier tautomerer Formen nicht angenommen werden kann. Dies steht im Widerspruch mit der aus anderen Erscheinungen von Guinchard abgeleiteten Annahme, dass es in Lösung zwei tautomere Formen der Violursäure giebt, eine ungefärbte (die Pseudoform) und eine gefärbte. *G. Just.*

---

35. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime von P. Giacomo (Gazz. Chim. Ital. 31, Heft III., Teil I, 262—264. 1901). In Fortsetzung früherer Versuche mit Isonitrosoketonen der aliphatischen Reihe wird hier die Einwirkung von N_2O_4 auf solche der aromatischen Reihe untersucht. Bei Verwendung der isomeren Isonitrosobenzilphenylketone $C_6H_5COC(NOH)C_6H_5$ (α- und γ-Benzilmonoxim) sind die Reaktionsprodukte bei beiden: Benzil, *p*-Nitrobenzil, sowie Spuren von Benzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure. *G. Just.*

---

36. Über das kryoskopische Verhalten von Nitrokörpern in Lösung von Ameisensäure von G. Bruni und P. Berti (Rend. della R. Accademia dei Lincei, Heft 8, 273—279. 1900). Eine grosse Anzahl teils der Fettreihe, teils der aromatischen Reihe angehöriger Nitrokörper wurden nach der Gefrierpunktsmethode auf ihre Dissociation in Lösung von Ameisensäure untersucht. Es ergeben sich folgende allgemeine Resultate: Die aromatischen Nitrokörper sind alle mehr oder weniger stark in Ameisensäure dissociiert; die Nitrokörper der Fettreihe sind nicht dissociiert;

Anwesenheit der Hydroxylgruppe hat keinen Einfluss; mit Anhäufung von elektronegativen Gruppen im Molekül wächst die Dissociation. Zufügung kleiner Mengen Wasser zur Ameisensäure ändert deren dissociierende Fähigkeit nicht. Die Erscheinungen lassen sich auf zwei Arten erklären: durch Zuziehung eines Atoms Wasserstoff aus dem Rest kann sich die Nitrogruppe in die Isonitrogruppe *NOOH* umwandeln; die entstehenden Körper können leicht in Ionen zerfallen. Die Hypothese ist unwahrscheinlich, da eine derartige Umwandlung bisher nur bei der Fettreihe beobachtet worden ist, und gerade dort im vorliegenden Fall keine Dissociation auftritt. Eine zweite Hypothese nimmt die Entstehung von Additionsprodukten zwischen der Ameisensäure und den Nitrokörpern an; die Möglichkeit derartiger Produkte ist namentlich durch Versuche von Hantzsch nachgewiesen. Folgende Konstitutionsformeln sind möglich:

I. $R-N\begin{matrix}/O \\ -OH \\ \backslash O.CHO\end{matrix}$ II. $R-N\begin{matrix}/O \\ -OH \\ \backslash COOH\end{matrix}$

G. Just.

---

37. Über die Natur und die Eigenschaften kolloidaler Lösungen. I. von G. Bruni und N. Pappadà (Gazz. Chim. Ital. 31, Heft III, I. Teil, 244—252. 1901). Zunächst bespricht der Verf. die verschiedenen herrschenden Ansichten über kolloidale Lösungen, besonders über die Frage, ob man es mit wirklichen Lösungen oder mit Suspensionen zu thun hat. Dann giebt er seine Versuche mit den Kolloiden Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd, Ferriferrocyanid, Eiweiss und Gelatine. Die Lösungen dieser Stoffe wurden 2—5 Wochen unter häufigem Wechsel des äusseren Wassers dialysiert. Gefrierpunktsmessungen ergaben, dass diese Kolloide den Gefrierpunkt des Wassers absolut nicht erniedrigen. Die Kolloide bilden also keine gewöhnlichen Lösungen, sondern sind feine Suspensionen. Weiter wurden sogen. Halbkolloide, besonders Dextrin und Molybdänsäure untersucht; diese verhalten sich ganz anders. Zunächst gehen sie durch die Wand des Dialysators hindurch; dann zeigen sich gut messbare, wenn auch geringe Gefrierpunktserniedrigungen. Lösungen von Dextrin geben z. B. Werte, die einem Molekulargewicht von 1135 nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_7$ entsprechen. Ferner lassen sich diese Halbkolloide durch kein Reagens zum Koagulieren bringen. Die Ansicht des Verf. ist nun die, dass man es bei diesen Halbkolloiden mit ganz gewöhnlichen Lösungen von Substanzen mit sehr hohem Molekulargewicht zu thun hat, dass aber zwischen den Kolloiden und den Lösungen von Krystalloiden nicht nur ein gradueller, sondern ein wesentlicher Unterschied besteht. Die Versuche sind auch in Übereinstimmung mit den Forderungen der Phasenlehre. Weitere Versuche über die etwa vorhandene Gelatinierungswärme von Kieselsäurelösungen zeigen, dass beim Koagulieren von Kieselsäure überhaupt keine Wärmetönung auftritt. *G. Just.*

---

38. Über die innere Reibung von Chromalaunlösungen von Efisio Ferrero (Nuovo Cimento [5], **1**, 285—587, April 1901). Die Eigenschaften von Chromalaunlösungen, bei Erwärmung ihre Farbe zwischen 50° und 60° von Violett in Grün zu verändern, veranlasste den Verf., die gleichzeitigen Änderungen der inneren Reibung zu studieren. Der Koëffizient η der inneren Reibung ist im

C. G. S.-System auf die Anfangstemperatur von 20·5° berechnet. Bei etwa 55° fängt die innere Reibung an, mit steigender Temperatur abzunehmen; dies geht bis etwa 80°, wo dann η konstant wird. Bei 20·5%iger Lösung ergeben sich unter anderem die Werte:

Temperatur	η
20·5°	$141{\cdot}68 \times 10^{-4}$
58·0	$139{\cdot}92 \times 10^{-4}$
80·5	$129{\cdot}46 \times 10^{-4}$
85·0	$129{\cdot}45 \times 10^{-4}$

Der Unterschied der inneren Reibung zwischen den zwei Farbgebieten einer Lösung ist um so kleiner, je geringer die Konzentration ist. *G. Just.*

39. Gefrierpunktsbestimmungen mit Methylenjodid von F. Garelli und V. Bassani (Mitteilung an die Akademie der medizinischen und Naturwissenschaften in Ferrara 1—11. 1901). Der Schmelzpunkt des verwendeten Methylenjodids ist + 4°. Die Gefrierpunktsbestimmungen mit diesem Lösungsmittel sind wegen der langsamen Krystallisation schwer auszuführen. Versuche sind angestellt mit: Äthylenbromid, Benzol, Jod, Schwefel, Zinnjodid, Arsentrijodid, Quecksilberjodid und Antimontrijodid.

Äthylenbromid, Benzol und Jod verhalten sich normal und ergeben als konstante molekulare Gefrierpunktserniedrigung den Wert 140. Damit sind die Molekulargewichte der übrigen Substanzen berechnet. Für Schwefel ergiebt sich das Molekulargewicht zu 256, es entspricht also in der Lösung der Formel S_8. Zinnjodid, Arsenjodid und Quecksilberjodid haben Molekulargewichte, die nur wenig kleiner sind als die der Formel entsprechenden, nämlich 602·1, 432·1, 443·4 statt 625·5, 454·6, 454·12. Antimonjodid zeigt Abweichungen, doch lassen sich aus den wenigen Versuchen keine Schlüsse ziehen. Selen ist zu unlöslich, um Versuche zu ermöglichen Bestimmungen mit Methylenbromid und -chlorid, bei denen normales Verhalten zu erwarten war, mussten als zu schwierig aufgegeben werden. *G. Just.*

40. Gefrierpunktsversuche mit Arsen- und Antimonbromid von F. Garelli und V. Bassani (Rend. d. R. Accad. d. Lincei **10**, 1. sem., [5a], Heft 7, 255—262. Rom 1901). Arsenbromid und Antimonbromid werden als Lösungsmittel bei Gefrierpunktsuntersuchungen verwendet, um aus etwa vorhandenen Abweichungen die Bildung fester Lösungen zu erkennen.

In Arsenbromid, dessen Gefrierpunkt = 30·3° ist, werden gelöst: Benzol, Bromoform, Jod, Arsenjodid, Arsenchlorid, Zinnjodid, Antimonchlorid und Antimonbromid.

In Antimonbromid, dessen Gefrierpunkt = 94·6°, werden gelöst: Diphenyl, Diphenylmethan, Bromoform, Antimonchlorid, Arsenjodid und Arsenbromid.

Als normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung in Arsenbromid ergiebt sich 194·2. Antimonchlorid giebt in Arsenbromid zu kleine Werte von etwa 96, was durch die Bildung fester Lösung erklärt wird.

Als normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung in Antimonbromid ergiebt sich etwa 266; zu kleine Werte, also wohl Entstehung fester Lösung, zeigen sich bei Auflösung von Bromoform und Antimonchlorid.

Bei Antimonbromid in Arsenbromid und umgekehrt zeigen sich Abweichungen, jedenfalls weil diese beiden Stoffe isomorphe Mischungen bilden; das Gesetz von Küster gilt hier nicht. *G. Just.*

---

41. Die Calciumschwefelalaune und die Zersetzung von Bauwerken aus Portlandcement am Meer von O. Rebuffat (Gaz. Chim. Ital. Teil I, Heft 1, 55—57. 1901). Der Verf. spricht sich gegen die Ansicht von Le Chatelier aus, welcher die Zersetzung des Portlandcements durch Meerwasser der Bildung von Schwefelalaunen zuschreibt. Es wird die Wirkung von *Mg*- und *Na*-Salzen, sowie von Meerwasser auf die Alaune untersucht, dieselben werden meistens allmählich, besonders schnell aber durch *NaCl*-Lösungen zersetzt; die Zerstörung des Cements kann demnach nur auf vorübergehender Bildung der Alaune und Zersetzung derselben durch *NaCl* beruhen. *G. Just.*

---

42. Über die Absorptionsspektren der Chloranil- und Bromanilsäure und ihrer alkalischen Salze von Carlo Fiorini (Gaz. Chim. Ital. Teil I, Heft 33—39. 1901). Als Beitrag zu den Beziehungen zwischen Färbung und elektrolytischer Dissociation wurden die Absorptionsspektren der Chloranil- und Bromanilinsäure und ihrer alkalischen Salze untersucht und mit der Leitfähigkeit ihrer Lösungen verglichen. Die Bestimmungen wurden mit dem Spektrophotometer von Hüfner-Albrecht ausgeführt. Die Säuren zeigen über das ganze Spektrum hin Absorption, deren Maximum im Grün und Violett liegt. Charakteristische Linien sind nicht vorhanden. Der Extinktionskoëffizient ε ist z. B. für Chloranilsäure bei $V = 192$, $\varepsilon = 0{\cdot}96452$, bei der Wellenlänge λ zwischen 650 und 613. V ist das Volum in dem eine Grammmolekel gelöst ist.

Weiter sind an denselben Stoffen Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt worden, z. B.:

Chloranilsäure	$V = 192$	$\mu_v = 369{\cdot}09$	$\alpha = 0{\cdot}525$
	$V = 6144$	$\mu_v = 555{\cdot}65$	$\alpha = 0{\cdot}736$
Bromanilsäure	$V = 192$	$\mu_v = 493{\cdot}54$	$\alpha = 0{\cdot}566$
	$V = 6144$	$\mu_v = 746{\cdot}93$	$\alpha = 0{\cdot}857$.

Ein Vergleich der gesamten Tabellen lässt erkennen, dass geringe Dissociation mit starker Färbung der Lösungen Hand in Hand geht, dass also die undissociierten Molekeln mehr als die freien Ionen zur Färbung beitragen. *G. Just.*

---

43. Feste Lösungen und isomorphe Gemische von gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette, Zweite Mitteilung von G. Bruni und F. Gorni (Gaz. Chim. Ital. Teil I, Heft 1, 48—51. 1901). An einigen Schmelzpunktsbestimmungen wird gezeigt, dass ebenso wie Stilben und Dibenzyl auch ihre Homologen *p*-*p*-Dimethylstilben und Dimethyldibenzyl isomorph sind. Weiter zeigen die Verf., dass eine von Garrelli für aromatische Körper aufgestellte Regel des Inhalts, dass zwei Stoffe die sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle einer CH_2- oder NH-Gruppe im einen, im anderen die Gruppe $CH—CH$ steht, feste Lösungen bilden, für aliphatische Körper nicht gilt. In dieser Hinsicht wurden untersucht: Stilben, Diphenylmethan, Diphenylamin, ferner Zimtsäure, Allozimt-

säure und Phenylessigsäure. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der letzteren ergiebt sich dabei zu $K = 90$. Schliesslich wird noch festgestellt, dass p-Nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzaldehyd nach vorläufigen Versuchen feste Lösungen bilden. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Säure ist $K = 69$.

G. Just.

---

44. Aus dem Gebiete der Katalyse[1] von D. Turbaba (Verlag d. technischen Hochschule zu Tomsk.) Verf. untersuchte in sehr ausgedehnter Weise den katalytischen Einfluss einer ganzen Reihe von Stoffen auf die Umwandlung von Paraldehyd in Aldehyd. Die Untersuchungsmethode ist eine dilatometrische. Den Volumänderungen infolge der Auflösung des jeweiligen katalytischen Stoffes wurde Rechnung getragen. Die Versuchstemperatur betrug durchweg 50·5° und wurde in einem Ostwaldschen Thermostaten konstant gehalten.

Die Untersuchung zerfällt wesentlich in drei Teile: 1. Bestimmung des Gleichgewichtszustandes im Systeme Paraldehyd, Aldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren. Das Ergebnis ist in einer Tabelle wie folgt zusammengefasst.

Katalysator	%-Gehalt des Katalysators bezogen auf die ursprüngliche Menge des Paraldehyds	Volumzunahme in % nach Erreichung des Gleichgewichts
Schwefeldioxyd	0·079	8·20
„	0·068	8·34
„	0·002	8·19
Zinksulfat	2·7	8·13
Salzsäure	0·13	8·11
„	0·13	8·15
Oxalsäure	0·52	8·27
Phosphorsäure	0·54	8·10
	im Mittel	8·19

Eine weitere Reihe katalytisch wirkender Stoffe, bei denen die Messungen etwas weniger genau ausfielen, ergab eine Volumzunahme von etwa 8·3%. Verfasser folgert aus diesem Teile seiner Untersuchung, dass für umkehrbare Reaktionen der Gleichgewichtszustand in vollem Einklang mit den Grundsätzen der Energielehre unabhängig ist von jeglichem Katalysator, sowie auch von dessen Menge. Hingegen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Masse von der Natur des katalytischen Stoffes ab. So wird das Gleichgewicht in Gegenwart von Chlorkadmium schon nach etwa 5 Stunden erreicht, dagegen in Gegenwart von Borsäure nach mehreren Tagen. Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses des Paraldehyds und Aldehyds im Momente des Gleichgewichts bei der genannten Versuchstemperatur verfuhr Verf. nach zwei Methoden. Zunächst wurden Gemische aus den fraglichen Stoffen in verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellt und durch Zusatz verschiedener Katalysatoren beobachtet, in welchen Gemischen eine positive, bezw. negative Volumänderung eintrat. Durch immer engeres Zusammenziehen der Grenzen konnte festgestellt werden, dass das Gleichgewicht bei 33·36—35·23% Aldehyd stattfindet. Die zweite Methode bestand darin, dass

---

[1]) Ein Auszug, bezw. eine vollständige Übersetzung dieser grösstenteils im Leipziger Institut ausgeführten Arbeit ist in Aussicht genommen.

in einer Reihe von Gemischen mit 30—38% Aldehyd die spez. Gewichte genau bestimmt wurden und durch Interpolation das Mengenverhältnis desjenigen Gemisches berechnet worden ist, welches das bei den Versuchen im Gleichgewichtszustande gefundene spezifische Gewicht besitzt; auf diese Weise stellte Verf. fest, dass das Gewichtsverhältnis der flüssigen Phase im Gleichgewichtszustande bei 50·5° durch 33·87% Aldehyd und 66·13% Paraldehyd dargestellt wird. Eine Reihe anderer Stoffe, wie arsenige Säure, Quecksilbercyanid, Natriumsulfat, Zinksulfat, Quecksilbercyanid und Jod üben keinen merklichen Einfluss auf die in Rede stehende Reaktion aus.

Der zweite Teil der Abhandlung handelt von dem Einflusse des Lösungsmittels und der Konzentration auf den Gleichgewichtszustand. Als Lösungsmittel sind Aceton, Toluol und Wasser angewendet worden. Es stellte sich hierbei heraus, dass sowohl die Natur des Lösungsmittels, sowie die Konzentration der Lösung einen bedeutenden Einfluss auf den Betrag der Gleichgewichtskonstante haben. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Hierbei ist die Konzentration als Verhältnis der Volume Paraldehyd-, Aldehydgemische zum jeweiligen Volum des Lösungsmittels. Die Zahlen in der Tabelle geben die Prozentgehalte des Aldehyds im Gleichgewichtszustande bezogen auf das eben genannte Gemisch.

Konzentration	Wasser-	Aceton-	Toluollösung
1 : 10	fast 100	89·7	69·4
1 : 7	—	—	61·5
1 : 6	96·5	86	—
1 : 4	92·8	81·8	53·8
1 : 2	—	ungefähr 71	46·3

Verf. berechnet aus den gewonnenen Resultaten für die Toluol-, bezw. Acetonlösungen unter Zugrundelegung der Formel $\frac{1-x}{V} = K \frac{x^3}{V^3}$ die Gleichgewichtskonstante. Hierin bedeutet x den Dissociationsgrad des Paraldehyds und V das Volum der Lösung. Aus der unten folgenden Zusammenstellung der Werte der Konstante ist ersichtlich, dass diese mit abnehmender Konzentration erst wächst, um dann, wie es scheint, konstant zu bleiben.

Konzentration	Aceton-	Toluollösung
1 : 10	0·340	2·105
1 : 7	—	2·106
1 : 6	0·220	—
1 : 4	0·172	1·420
1 : 2	—	0·938

Im dritten Teile untersucht Verf. die Umwandlungsgeschwindigkeit des Paraldehyds in Aldehyd in wässerigen Lösungen in Gegenwart verschiedener Säuren und findet, dass erstens die Säuren in Bezug auf die katalytische Beschleunigung dieser Reaktion dieselbe Reihenfolge bilden wie in Bezug auf die Leitfähigkeit, und zweitens, dass der Verlauf der Reaktion der einer Reaktion erster Ordnung ist. Die experimentellen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

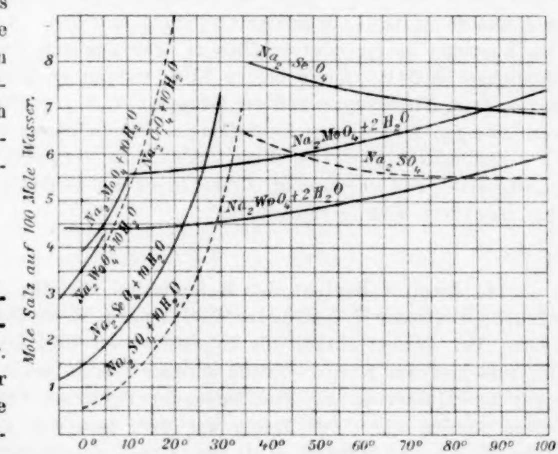
Volumverhältnis des Paraldehyds zum Lösungsmittel	Konzentration des Katalysators in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante mal 10^4
0·1	0·1 HCl	84—85
0·1	0·1 HCl	82—91

Volumverhältnis des Paraldehyds zum Lösungsmittel	Konzentration des Katalysators in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante mal 10^4
0·075	0·1 HCl	88·7
0·05	0·1 HCl	91·8
0·075	0·1 HCl + 0·1 $NaCl$	97·3
0·075	0·1 KCl + 2 $NaCl$	104·0
0·075	0·1 HCl + 4 $NaCl$	117·4
0·1	0·1 CCl_3COOH	67—74
0·075	0·1 CCl_3COOH	75·4
0·1	0·1 H_2SO_4	95—105
0·1	0·05 H_2SO_4	42—48
0·075	0·1 H_2SO_4	96·0
0·075	0·05 H_2OO_4	48·0
0·075	0·1 H_2SO_3 + 0·1 $ZnSO_4$	62·2
0·075	0·1 $(COOH)_2$	46·0
0·075	0·05 $(COOH)_2$	26·6
0·075	0·1 $CH_2ClCOOH$	8·64
0·075	0·1 $CH_2ClCOOH$	8·64
0·075	0·1 $CH_2ClCOOH$ + 0·1 $CH_2ClCOONa$	bedeutend weniger als 8·64

Wo das Reaktionsgemisch erst inhomogen ist, sind die minimalen und maximalen beobachteten Werte der Konstante angeführt. *M. Herschkowitsch.*

---

45. Über die Natriumsalze einiger, der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze VI von Robert Funk (Ber. **33**, 3696 bis 3703. 1900). Die Ergebnisse sind aus der beistehenden Figur ersichtlich, in welcher zum Vergleich auch die Löslichkeiten von Natriumsulfat und Natriumchromat angegeben sind. *W. Böttger.*



---

46. Über die Konstitution der Oxyazokörper von K. Auwers (Ber. **33**, 1302—1315. 1900). Der Verf. teilt die Ergebnisse von kryoskopischen Bestimmungen an Phenylhydrazonen und Oxyazoverbindungen in *p*-Dibrombenzol als Lösungsmittel mit und knüpft daran Erörterungen über die Konstitution der Oxyazokörper. Hinsichtlich dieser Frage teilt er nicht die von Hantzsch (**32**, 165; **33**, 128) vertretene Auffassung, wonach die *o*- und *p*-Oxyazoverbindungen zur Klasse der Pseudosäuren gehören,

sondern schliesst aus seinen Beobachtungen, dass die *o*-Derivate Chinonhydrazone sind, die *p*-Derivate dagegen echte Phenole. Dem Ref. erscheint es wichtig hervorzuheben, dass in Fällen, in welchen Tautomerisation stattzufinden scheint, die Natur des Lösungsmittels von Einfluss ist, dass demnach auch der Ausdruck der Eigenschaften eines Stoffes — die Konstitution — in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. *W. Böttger.*

---

47. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols von Hugo Kauffmann (Ber. **33**, 1725—1742. 1900). Der Verf. teilt einige Regelmässigkeiten mit, die die Umwandlung von Schwingungen grosser Wellenlänge in solche kleiner Wellenlänge und die Vorstellungen über die Konstitution der fraglichen Stoffe betreffen. Die letztere hat sich von Einfluss sowohl auf den Charakter wie auf die Intensität des Leuchtens der Dämpfe erwiesen. Die Eigenschaft des Violettleuchtens schreibt der Verf. einem besonderen Zustand der Dämpfe zu, den er den *x*-Zustand des Benzols nennt, und für welchen er chemische Kennzeichen aufzufinden sucht. Für den schon früher (**28**, 673) ausgesprochenen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit des Leuchtens und dem Übergang in chinoïde Verbindungen bringt der Verf. neue Argumente bei. Der Übergang in chinoïde Verbindungen steht aber in keinem strengen Parallelismus mit den Veränderungen beim Oxydieren mit Chromsäure.

Über die Beobachtungen ist zu erwähnen, dass einfache aromatische Kohlenwasserstoffe nicht oder nur äusserst schwach leuchten. Mehrkernige Benzolderivate leuchten nicht, wenn aliphatische Reste die Bindeglieder bilden, dagegen leuchten alle, die mehrere direkt verkettete Benzolringe enthalten. Eine Erhöhung des Leuchtvermögens bewirken Hydroxyl- oder Amidogruppen, einen hemmenden Einfluss haben dagegen die Acetyl-, Benzyliden-, Nitro- und Karboxylgruppe, sowie Chlor und Brom. Über die Beziehung zur Farbe ergiebt sich, dass Chinone und andere gefärbte Benzolderivate nicht leuchten. Auxochrome Gruppen rufen das Leuchten hervor oder erhöhen es, chromophore Gruppen haben einen gegensätzlichen Einfluss. Diese beiden Sätze wurden an folgenden Chromophoren: der Keto-, Azo-, Nitrogruppe und der Gruppe $CH:N$ geprüft und bestätigt. Die Leukoverbindungen sind zu den leuchtfähigen Verbindungen zu rechnen.

Schliesslich giebt der Verf. noch einen Vergleich der beobachteten Regelmässigkeiten mit chemischen Beziehungen an Derivaten des Phenazoniums, die ihm besonders wichtig erscheinen. *W. Böttger.*

---

48. Zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte (Mitglieder H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert.) (Ber. **33**, 1847—1883. 1900). Der Bericht enthält die Ergebnisse der Umfrage, die bei den Delegierten der verschiedenen Körperschaften für eine internationale Kommission zur Erzielung eines Anschlusses an die Beschlüsse der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten worden war. Der Erfolg war der, dass sich 40 Mitglieder für $O = 16$, 7 für $H = 1$ und 2 für $O = 16$ und $H = 1$ ausgesprochen haben.

An der von der obengenannten Kommission geübten Praxis der Festsetzung der Atomgewichte wird aus den schon früher dargelegten Gründen festgehalten, insbesondere wird der mehrfach beanstandete Wert 1·01 für Wasserstoff beibehalten werden. Für die weitere Förderung des Einigungsbestrebens soll eine

engere Kommission von drei Forschern gewählt werden, die mit der Frage eingehend vertraut sind.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, die besonders von deutschen Fachgelehrten wegen der Begreiflichmachung dieser Angelegenheit für Studierende geltend gemacht worden sind, hat die Kommission ausser der internationalen Tabelle mit der Einheit $O = 16$ eine sogenannte „didaktische“ Tabelle bis zur vollständigen Klärung der Frage herausgegeben. *W. Böttger.*

---

49. Zahlenstudien in der Naphtalinreihe von Hermann Rey (Ber. **33**, 1910—1917. 1900). Der Verf. beschreibt ein Verfahren zur Berechnung der Zahl der möglichen Isomeren eines Naphtalinderivats und der für acht bestimmte Gruppen möglichen Mono- bis Oktosubstitutionsprodukte. Beim Vergleich dieser letzteren Zahl, welche sich bei den Einschränkungen der mathematisch denkbaren Möglichkeiten durch die Erlenmeyersche Formel zu rund 10 Millionen ergiebt, mit den thatsächlich bekannten Stoffen ergiebt sich, dass die Zahl der letzteren noch nicht 1% der möglichen Substitutionsprodukte beträgt. *W. Böttger.*

---

50. Isomerienzahlen beim Naphtalin von Hugo Kauffmann (Ber. **33**, 2131—2134. 1900). Gegenüber der Veröffentlichung von Rey (siehe vorherg. Ref.) weist der Verf. darauf hin, dass die Berechnung der Isomerienzahlen schon von Fulda ausgeführt worden sei, und giebt folgende Formel zur Berechnung der Zahl Z der isomeren Naphtalinderivate z. B. von der $C_{10}H(n_h)\,A(n_a)\,B(n_b\,\ldots)$ an:

$$Z = \frac{1}{4}\,\frac{8!}{F(n_h).F(n_a).F(n_b)}\cdots + \frac{3}{4}\,\frac{4!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right).F\left(\frac{n_a}{2}\right).F\left(\frac{n_b}{2}\right)}\cdots,$$

wo $F(n) = n!$ Die für verschiedene Derivate berechneten Isomerienzahlen stimmen mit den von Rey gefundenen überein.

Ausserdem giebt der Verf. eine Formel an zur Berechnung des Quotienten der Zahl der bei 8 Substituenten möglichen Substitutionsprodukte und der Isomerienzahlen an. *W. Böttger.*

---

51. Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze von A. Hantzsch (Ber. **33**, 2517—2541. 1900). Der Verf. begründet in dieser Abhandlung seine Ansichten, die zu der Annahme führen, dass die Zersetzungen, die Diazoniumsalze mit Wasser, Alkohol, Eisessig und Jodkalium geben, durch die Wechselwirkung der Syndiazoverbindungen mit den erwähnten Stoffen zustande kommen.

Die angegebenen Versuche haben vorwiegend orientierenden Charakter. Besonders hervorzuheben ist der Nachweis, dass die Bildung von Phenol und Stickstoff aus Diazoniumchlorid und Wasser nach dem Gesetze für Vorgänge erster Ordnung verläuft. Ausserdem hat es sich gezeigt, dass störende Vorgänge wie die Bildung von Halogenbenzol bis zu einer Konzentration $v = 20$ bei 25° nicht erheblich in Betracht kommen. — Wasserstoffion hat auf die Phenolspaltung weder einen nachweisbar hemmenden, noch beschleunigenden Einfluss. Konstitutive Einflüsse treten bei dieser Reaktion ganz besonders auffällig hervor. Ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Diazoniumbasen und den Geschwindigkeitskonstanten ist nicht vorhanden. *W. Böttger.*

---

52. Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen von A. Hantzsch und J. W. Blagden (Ber. **33**, 2544—2566. 1900). Von den Beobachtungen der Verff. sind folgende Ergebnisse hervorzuheben. Bei der Wechselwirkung zwischen Diazoniumhalogenen mit Cuprohalogenid, resp. -nitrit, in indifferenten Lösungsmitteln, resp. Wasser gelöst, entstehen vorwiegend diejenigen Halogenbenzole, deren Halogen mit Kupfer verbunden war. Z. B. aus Diazoniumchlorid und Cuprobromid, resp. -nitrit vorwiegend Brombenzol, resp. Nitrobenzol. Andere Cuprosalze wie Cuprosulfit, Cuprocuprisulfit, Cuprosulfid, Ferro- und Ferricyanid reagieren ebenfalls mit Diazoniumsalzen.

Diazocyanide reagieren dagegen nicht mit Cuprohalogeniden, aber bewirkt die Gegenwart von Kupferpulver eine lebhaftere Zersetzung der ersteren in Stickstoff und Nitrile. Die Wirkung von Kupferpulver ist in diesem Falle wie in ähnlichen anscheinend eine katalytische.

Ausser diesen beiden Vorgängen findet bei der Sandmeyerschen Reaktion und ihren Abänderungen noch in wechselndem Umfange Bildung von Azokörpern unter Oxydation des Cuprosalzes zu Cuprisalz statt. *W. Böttger.*

---

53. Über einige Hydratationsreaktionen von Paul Rohland (Ber. 33, 2831—2833. 1900). Einige qualitative Angaben über positive, resp. negative Katalysatoren für die Hydratation von Calciumoxyd, Portlandcement und Calciumsulfat *W. Böttger.*

---

54. Zur Theorie der chemischen Katalyse von Hans Euler (Ber. 33, 3202—3206. 1900). Auszug aus der bereits erschienenen Abhandlung (**36**, 641). *W. Böttger.*

---

55. Zymase aus getöteter Hefe von Eduard Buchner (Ber. **33**, 3307—3310. 1900). Eine für die Enzymtheorie sprechende Entscheidung sieht der Verf. dadurch erbracht, dass Presssaft, welcher aus steriler Hefe hergestellt worden war, noch deutlich gärkräftig ist. *W. Böttger.*

---

56. Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers von Edmund O. von Lippmann (Ber. **33**, 3560—3564. 1900). Der Verf. spricht mit Bezug auf die Abhandlungen von Euler (**32**, 348 u. Ref. 53) den Wunsch aus, dass die Forscher, die von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus an die Bearbeitung des Problems treten, die von ihnen zur Deutung der beobachteten Thatsachen benutzten Hypothesen eingehender erörtern möchten. So bedürfe z. B. die von Euler herangezogene Annahme einer elektrolytischen Dissociation des Rohrzuckers einer besonderen Erklärung, die mit dem sonstigen Verhalten dieses Stoffes in Einklang steht. *W. Böttger.*

---

57. Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren von Alfred Thiel (Dissertation 70 S.). Der Verf. hat die von Küster (**29**, 338) studierten Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen an dem Falle Brom- und Jodsilber gegenüber Brom- und Jodkalium untersucht. Die analytischen Ergebnisse kommen durch folgende Tabelle zum Ausdruck:

Nr.	$\frac{AgJ}{AgBr}$	$\frac{KJ}{KBr}$	$\frac{AgJ}{AgBr} : \frac{KJ}{KBr}$
1	0	0	—
2	0·112	0·000097	1160
3	0·443	0·00022	2020
4	2·50	0·00038	6560
5	4·65	0·00032	14500
6	12·3	0·00032	38300
7	65·6	0·00072	91100
8	942	0·0056	178000
9	942	0·0107	93400
10	∞	∞	—

Man ersieht daraus, dass sich die Zusammensetzung des Niederschlags in dem Gebiete der Versuche 4—6 im Sinne einer Zunahme an AgJ ändert, während die der Lösung eine wohl nur durch Versuchsfehler getrübte Konstanz zeigt. Diese Verhältnisse deutet der Verf. durch Annahme einer begrenzten Mischbarkeit. In dem Gebiete unveränderter Zusammensetzung der Lösung sind zwei feste Phasen, Lösung von Jodsilber in Bromsilber, resp. von Bromsilber in Jodsilber, vorhanden.

Die Messung der Potentialdifferenzen an Ketten vom Typus:

$$Hg \mid HgCl \text{ in } nKCl \mid AgX \text{ in } nKY,$$

wo AgX, resp. KY die Bedeutung von Gemischen an Ag-, resp. K-Halogeniden haben, hat zu folgenden Werten geführt.

	Chlor-Bromsilbermischungen			Brom-Jodsilbermischungen		
Nr.	Mol % $AgBr$	E. K. Millivolt.	Potential	Mol % AgJ	E. K. Millivolt	Potential
1.	0	50·0	—510·0	0	198·0	—362·0
2.	7·33	51·3	—508·7	9·58	196·0(?)	—364·0(?)
3.	14·5	53·0	—507·0	29·5	199·6	—360·4
4.	21·6	54·0	—506·0	70·2	199·4	—360·6
5.	35·3	58·8	—502·0	81·4	199·0	—361
6.	47·9	62·9	—497·1	92·0	200·9	—359·1
7.	63·5	70·2	—489·8	98·4	211·7	—348·3
8.	86·9	89·9	—470·1	99·9	280·2	—279·8
9.	98·5	140·0	—420	99·4	300·3	—259·7
10.	99·7	177·5	—382·5	100·0	422·8	—137·2
11.	100·0	198	—362·0			

Bei beiden Gemischen zeigt es sich, dass Mischpotentiale auftreten; der Verf. rechnet deshalb beide Paare unter die Klasse der mischbaren Depolarisatoren, welchen er die der nicht mischbaren, welche keine Mischpotentiale geben, gegenüberstellt. Des weiteren berechnet der Verf. aus den Potentialmessungen die Löslichkeit der Gemische und vergleicht diese Werte mit den nach der Mischungsformel aus der Löslichkeit der Komponenten berechneten Löslichkeiten. Dabei zeigt sich beim Chlor-Bromsilbergemisch, an welchem die Rechnung vollständig durchgeführt ist, eine Abweichung in dem Sinne, dass die Löslichkeit grösser ist als dem Gehalt an dem schwer löslichen Stoff entsprechend. Das Halogensilbergemisch enthält mehr vom letzteren, als der gefundenen Löslichkeit entspricht.

Das verschiedene Verhalten der beiden Paare in Bezug auf Mischbarkeit führt der Verf. auf verschiedene Unterschiede der physikalischen Eigenschaften von Chlor und Brom einerseits, Brom und Jod andererseits zurück. Die Abweichung der gefundenen und berechneten Löslichkeit sei ein Zeichen, dass nicht „absolute", anscheinend aber ein hoher Grad von Isomorphie vorliege.

Für die Löslichkeiten der Silberhalogenide hat der Verf. folgende Werte bei 25° gefunden:

$AgCl$: $1{\cdot}41.10^{-5}$, $AgBr$: $8{\cdot}1.10^{-7}$, AgJ: $1{\cdot}05.10^{-8}$.

Bei dem Versuch, die Potentialmessungen durch Messungen der Zersetzungsspannung gemischter Halogensalzlösungen zu ergänzen, führte zu der Beobachtung, dass das Einleiten von Wasserstoff an die Platinkathode nach Anordnung von Specketer **28**, 367 von störendem Einflusse ist. *W. Böttger.*

---

58. Zur Theorie der elektrischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat von F. Foerster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 1—32. 1899). In dieser Abhandlung setzt der Verf. die Gesichtspunkte auseinander, die bei Ausführung der Arbeit mit Jorré (**29**, 355) und Müller (siehe folg. Referat) massgebend gewesen sind. Nach einer kritischen Darlegung der widerstreitenden Ansichten der verschiedenen an dieser Frage interessierten Forscher, wie Fogh, Oettel, Haber und Wohlwill legt er seine Auffassung der sekundären Chloratbildung dar, die kurz im folgenden besteht. Bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalilösungen kommt es durch Wechselwirkung des Chlors und des von der Kathode hinzudiffundierenden Hydroxylions zur Bildung von Hypochlorit, und zwar kommt es durch besondere Verhältnisse, wie die grosse Beweglichkeit des OH' zu einer Anreicherung des Hypochlorits an der Anode. Die dadurch begünstigte Entladung von Hypochloritіon hat Bildung von unterchloriger Säure und Entwickelung von Sauerstoff zur Folge. Zur Chloratbildung kommt es erst, wenn die Neutralisation der unterchlorigen Säure unterbleibt, und schliesslich stellt sich ein stationärer Zustand zwischen der Bildungsgeschwindigkeit des Hypochlorits und der Umwandlungsgeschwindigkeit in Chlorat her. Mit der Erreichung der stationären Konzentration müssen auch die davon abhängigen Vorgänge, wie die Entwickelung von Sauerstoff und die kathodische Reduktion konstant werden.

Diese Auffassung der Vorgänge knüpft an die älteren Ansichten an, während sie sich von der Haberschen durch die Annahme des Vorherrschens von Chlor und von saurer Reaktion an der Anode unterscheidet.

Durch Diskussion der verschiedenen Einflüsse wie Stromdichte, Temperatur, Säure-, resp. Basezusatz an der Hand früherer Versuche von Oettel, besonders aber durch die umfangreiche Untersuchung von Müller sucht der Verf. die Zwekmässigkeit seiner Ansicht zu begründen. *W. Böttger.*

---

59. Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge von Cl. Immerwahr (Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 269—78. 1900). Über die Ergebnisse wird später im Zusammenhang mit anderen berichtet werden. *W. Böttger.*

Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung.

Von

Harry Thornton Calvert.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Die Eigentümlichkeiten, welche eine alkalische Hydroperoxydlösung[1]) bei der Katalyse mit Platinsol zeigt, gaben Anlass zu den folgenden Versuchen. Bredig und Müller von Berneck[2]) fanden in ihren Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Geschwindigkeit, mit welcher Hydroperoxyd bei Gegenwart von Platinsol zersetzt wird, dass kleine Mengen von Natronlauge die Geschwindigkeit des Vorganges bedeutend erhöhen, während grössere Mengen diese Geschwindigkeit wieder vermindern. Sie fanden ferner, dass, falls Natronlauge in einem Molenverhältnis, welches zwischen 3 : 1 und 1 : 1 liegt, der Hydroperoxydlösung zugesetzt wird, die Geschwindigkeit durch ein Maximum geht, was, wie die obigen Forscher erwähnen, auf einen veränderten Zustand des Hydroperoxyds in der Lösung hindeutet. Dass dies in der That so ist, nämlich dass Hydroperoxyd als Bestandteil eines Salzes oder eines komplexen Ions sich in alkalischen Lösungen befindet, ist im folgenden experimentell auf verschiedene Weise gezeigt worden.

Hydroperoxyd liefert in vielen Fällen Peroxyde; mit Baryt- und Kalkwasser sind diese bekanntlich Niederschläge, aber mit den Alkalihydroxyden erhält man Lösungen, aus welchen, wegen der grösseren

---

[1]) Der Name Hydroperoxyd ist in neuester Zeit von v. Bayer vorgeschlagen worden und soll im folgenden anstatt Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffhydroperoxyd oder Wasserstoffperoxyd benutzt werden. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2479 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

Löslichkeit der Alkalisalze, Peroxyde schwer zu erhalten sind; es ist aber immerhin möglich, dieselben zu isolieren. Diese Peroxyde sind im festen Zustande schon längst bekannt, aber über ihre Lösungen scheinen sehr verschiedene Meinungen vorhanden zu sein, und was im festen Zustand beständig ist, braucht nicht in Lösung beständig zu sein: es können Zersetzungen verschiedener Art eintreten, und Schöne[1]) und Berthelot[2]) haben den Zerfall dieser Superoxyde als in Alkalihydroxyd und Sauerstoff bestehend betrachtet und dafür eine Reihe von exothermischen Vorgängen angegeben. Ein Zerfall in Ionen ist bisher nicht in Betracht gezogen worden, obgleich, wegen der grossen Elektroaffinität[3]) der Alkalimetalle, ein solcher zu erwarten wäre und thatsächlich stattfindet, wie später gezeigt werden wird.

Die Rolle, welche Hydroperoxyd bei der Bildung von diesen Salzen spielt, ist entschieden die einer Säure, eine Rolle, welche Schöne[4]), Spring[5]) und Hanriot[6]) ihm schon zugeschrieben haben. Ersterer sagt: „Eine alkalische Lauge büsst durch Zusatz einer äquivalenten Menge H_2O_2 in bedeutendem Grad ihre Kaustizität ein", und da diese Eigenschaft vom Hydroxylion abhängt, so muss Hydroperoxyd die Fähigkeit besitzen, Hydroxylionen auf irgend eine Weise zu verschlucken. Dieses kann auf zweierlei Weise geschehen, erstens, indem Hydroperoxyd Wasserstoffionen liefert, welche beim Zusammenbringen mit Hydroxylionen Wasser bilden, wobei immer unentschieden bleibt, ob das Wasser sich dem Lösungsmittel beimischt oder an den verschiedenen Ionen als Bestandteil des Komplexes verbunden bleibt, oder zweitens, indem das Hydroperoxyd als Ganzes mit dem Hydroxylion zu einem komplexen Ion zusammentritt, welches nun nicht mehr die Eigenschaften des Hydroxylions besitzt.

Das Hydroperoxyd ist mit dem Hydroxylion polymer[7]), und man könnte erwarten, dass das eine aus dem anderen zu erhalten wäre, wie dies bei anderen Substanzen der Fall ist. In diesem Falle hätte man

---

[1]) Lieb. Ann. **193**, 241 (1878).

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **21**, 146 (1880).

[3]) Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f anorg. Chem. **20**, 453 (1899).

[4]) Loc. cit. 270, 277.

[5]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 47 (1895).

[6]) Compt. rend. **100**, 172 (1885). Der von Hanriot beschriebene Versuch ist von Wolffenstein (Ber. d. d chem. Ges. **27**, 3311. 1894) wiederholt worden. Zu der Arbeit von Marcuse und Wolffenstein (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2430. 1901) soll bemerkt werden, dass stichhaltige Beweise für die Säurefunktion des Hydroperoxyds nur quantitativ zu liefern sind.

[7]) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie 1901, S. 197.

also das Auftreten von Hydroperoxyd bei der anodischen Entladung[1]) von Hydroxylionen zu erwarten, und man könnte das Nichtauftreten auf Zersetzung durch Platin- oder sonstige Metallelektroden zurückführen wollen; indessen ist es nicht gelungen, während der Elektrolyse[2]) eines gesättigten Barytwassers mittels Weissblechelektroden, welche alkalische Hydroperoxydlösungen nicht katalysieren, Spuren von Hydroperoxyd an der Anode nachzuweisen, wo sie sogleich Baryumsuperoxyd als Niederschlag hätten bilden können.

Jod ist mit dem Jodion polymer und kann mit diesem zur Bildung eines komplexen Ions[3]) zusammentreten; Chlor mit dem Chlorion, aber nur in kleineren Mengen[4]), und auch Schwefel kann mit dem Schwefelion komplexe Ionen bilden nach den Gleichungen:

$$J' + J_2 = J_3'$$
$$Cl' + Cl_2 = Cl_3'$$

und: $$S'' + nS = S''_{n+1} \quad (\text{wo } n = 1, 2, 3 \text{ oder } 4)$$ [5]).

Im Falle des Schwefels sind sogar mehrere komplexe Ionen bekannt, und es scheint, als ob Hydroperoxyd einen ähnlichen Fall darbietet. Wir hätten also Gleichungen der Form:

$$2\,OH' + (2n+1)\,H_2O_2 = 2(OH)'_{2n+2}$$

oder: $$2\,OH' + m\,H_2O_2 = (OH)''_{2m+2}.$$

Der Einfachheit wegen können diese Ionen durch Wegnahme von Wasser als Sauerstoffionen aufgefasst werden, da die zur Hand stehenden Hilfsmittel eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten nicht gestatten, also:

$$(OH)'_{2n+2} = (n+1)\,H_2O + O'_{n+1}$$

und: $$(OH)''_{2m+2} = (m+1)\,H_2O + O''_{m+1}.$$

Könnte nun n oder m nur einen einzigen Wert annehmen, d. h. gäbe es nur ein Ion des Hydroperoxyds, oder könnte man die Bedingungen so wählen, dass nur ein einziges Gleichgewicht zustandekäme, so liesse sich die Frage nach diesem Wert durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes[6]) entscheiden. Da die gewonnenen Resultate beim Zusammenbringen von Hydroperoxyd mit den Alkalien in verschiedenen

[1]) Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 27 (1898).

[2]) Vergl. auch Haber, loc. cit.

[3]) Jakowkin, Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896). Vergl. auch Le Blanc und Noyes, Diese Zeitschr. **6**, 385 (1890).

[4]) Berthelot, Compt. rend. **91**, 191 (1891). — Jakowkin, Diese Zeitschr. **29**, 634 (1899).

[5]) Vergl. Ostwald, Grundlinien S. 285.

[6]) Ostwalds Klassiker Nr. 104 und 110. — Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) S. 592—595.

Verhältnissen zu einer solchen Entscheidung sich nicht haben verwenden lassen, muss man annehmen, dass in diesen Fällen zwei Reaktionen gleichzeitig und in ähnlichem Masse stattfinden.

II. Geschichtliches.

Die Superoxyde der Alkalimetalle Natrium und Kalium sind bald nach der Entdeckung dieser Metalle von Gay-Lussac und Thenard[1]) dargestellt und untersucht worden, sogar bevor dem letzteren das oxygenierte Wasser, wie er das Hydroperoxyd nannte, und wie es bis zum heutigen Tage auf französisch heisst, bekannt wurde, und es ist merkwürdig, dass er nicht das Hydroperoxyd durch Eintragen dieser Superoxyde in Wasser entdeckte. Sie fanden, dass, während Kalium sich mit der zwei- bis dreifachen Menge Sauerstoff, als zur Bildung von Kali nötig ist, zu verbinden vermag, Natrium nur mit der anderthalb- bis zweifachen Menge, als zur Bildung von Natron nötig ist, dies zu thun im stande ist; sie würden also, sich der jetzigen Verbindungsgewichte bedienend, diesen Oxyden die Formeln K_2O_2 bis K_2O_3 und Na_4O_3 bis Na_2O_2 erteilen. Über das Oxyd von Lithium äussert sich Thenard[2]) in folgender Weise: „Ich nehme an, nach der Analogie mit Baryt, Natron und Kali, dass beim Erhitzen im Sauerstoffgas es in ein Superoxyd übergehen würde", aber weiter mit diesem Superoxyd scheint er sich nicht beschäftigt zu haben. Diese Forscher kamen zu dem Schluss, dass Wasser so auf diese Superoxyde einwirke, dass Natron, resp. Kali gebildet werden, während Sauerstoff entweicht, und auf diesem Verhalten beruhte ihre Analysiermethode. Gleichzeitig beschäftigte sich Davy, der Entdecker dieser Metalle, mit deren Oxyden[3]), wollte aber nicht an die Existenz höherer Oxyde als dem Natron und Kali entsprechenden glauben.

Bis zur Zeit Schönbeins[4]) scheint niemand ausser den erwähnten Forschern um diese Superoxyde sich gekümmert zu haben. Dieser Gelehrte hat auch nicht nähere Untersuchungen über deren Zusammensetzung angestellt, da er die Metalle in einem Luft-, resp. Sauerstoffstrom verbrannte und die auf diese Weise erhaltenen Produkte für seine Versuche ohne weiteres anwandte. Von Schönbein wurden diese Superoxyde als Antozonide angesehen, und sie sollten daher bei Be-

[1]) Recherches physicochimiques **1**, 124. Paris 1811. — Thenard, Traité de Chimie (VI. éd) **1**, 292. Bruxelles 1827.

[2]) Loc. cit. 291. [3]) Phil. Trans. **98**, 12, 22 (1808).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **77**, 263 (1859).

rührung mit Wasser ihren Sauerstoff nicht abgeben. Dass sie dies thun, schreibt er einer Temperaturerhöhung zu und sagt, dass, falls eine solche vermieden und das Zusammenbringen von Oxyd und Wasser sehr sorgfältig bewirkt wird, Lösungen entstehen, welche Kali, bezw. Natron mit einer grösseren oder kleineren Menge Hydroperoxyd enthalten. Solche Lösungen entfärben eine angesäuerte Chamäleonlösung, und dass diese Wirkung dem Hydroperoxyd zuzuschreiben ist, behauptet Schönbein, indem er sagt[1]): „denn man kann doch wohl kaum annehmen, dass ein Teil des Kalium- oder Natriumsuperoxyds als solches in Wasser sich löse, und von demselben die erwähnten desoxydierenden Wirkungen hervorgebracht würden".

Am Anfang des vorigen Jahrhunderts waren Natrium und Kalium solche Seltenheiten, dass die Forscher damals nur in kleinem Massstabe mit denselben arbeiten konnten, und Harcourt[2]) unternahm es daher, im Jahre 1861 ihre Versuche zu wiederholen. Diesem Forscher ist es gelungen, die Superoxyde nach der Gay-Lussac-Thenardschen Methode sorgfältig herzustellen und zu analysieren. Er beschreibt nur ein Superoxyd, Na_2O_2, für Natrium, dagegen zwei, K_2O_2 und K_2O_4, für Kalium, was mit der leichteren Entzündbarkeit des letzten Metalles an der Luft in Zusammenhang stehen soll. Dass Rubidium sich noch leichter als Kalium entzündet, wird als Grund für die wahrscheinliche Existenz eines Superoxyds[3]) dieses Metalles angeführt. Über das Verhalten von diesen Oxyden gegen Wasser schreibt Harcourt, dass durch vorsichtiges Eintragen derselben in gekühltes Wasser man bei Na_2O_2 und K_2O_2 Gasentwickelung ziemlich vermeiden kann, dagegen bei K_2O_4 eine Menge Sauerstoff entwickelt wird, die dem Zerfall:

$$K_2O_4 = K_2O_2 + O_2$$

entspricht. Aus Lösungen von Na_2O_2 hat er auch Krystalle, $Na_2O_2.8H_2O$, erhalten können, aber aus den entsprechenden Kaliumlösungen hat er solche nicht bekommen. Erst von Fairley[4]) und gleichzeitig von Schöne[5]) sind durch Fällung der Lösungen mittels Alkohol Krystalle hergestellt worden. Diese beiden Forscher haben Lösungen von den Alkalihydroxyden und Hydroperoxyd benutzt, und durch Anwendung von überschüssigem Hydroperoxyd hat Schöne wasserhaltige Krystalle erhalten, welche den Zusammensetzungen $Na_2O_2.8H_2O$, $Na_2H_4O_6.4H_2O$ (also $Na_2O_4.6H_2O$ oder $Na_2O_2.2H_2O_2.4H_2O$), $K_2H_4O_4$ ($2KOH.H_2O_2$,

[1]) Loc. cit. [2]) Journ. Chem. Soc. **14**, 267 (1861).
[3]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 1894, II[2], 233.
[4]) Journ. Chem. Soc. **31**, 1, 125 (1877). — Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 948 (1876).
[5]) Lieb. Ann. **193**, 241 (1878).

$K_2O_2.2H_2O$) und $K_2H_4O_6$ ($K_2O_4.2H_2O$) entsprachen. Ob in diesen Krystallen das Hydroperoxyd die Stelle von Krystallwasser vertritt, oder ob es dabei seinen Sauerstoff an das Kalium abgiebt, während das gleichzeitig gebildete Wasser in den Verbindungen als Krystallwasser bleibt, ist unentschieden.

Schliesslich sei auf eine Angabe von Tafel[1]) aufmerksam gemacht. Demselben ist es gelungen, durch Behandlung des käuflichen Natriumsuperoxyds mit absolutem Alkohol eine Verbindung, der Zusammensetzung $NaOOH$ entsprechend, herzustellen.

Bis in die neueste Zeit ist kein Superoxyd von Lithium bekannt gewesen. Die Bemerkung von Thenard[2]) scheint von Berzelius übersehen worden zu sein, da er in seinem Lehrbuch gänzlich darüber schweigt. De Forcrand[3]) hat ein solches aus Lösungen von Lithiumhydrat und Hydroperoxyd erhalten und ihm auf Grund sorgfältiger Analysen die Formel $Li_2O_2.H_2O_2.3H_2O$ erteilt. Auch durch Verbrennen des metallischen Lithiums hat er Li_2O_2 bekommen, aber nur spurenweise.

Die Existenz[4]) eines Rubidiumsuperoxyds scheint zuerst von Erdmann und Köthner[5]) sicher festgestellt worden zu sein. Sie haben ein Oxyd, dessen Zusammensetzung der Formel RbO_2 entspricht, erhalten und geben an, dass dasselbe sich in Wasser unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von Rubidiumhydrat und Hydroperoxyd auflöst.

Ein Superoxyd von Cäsium scheint bis jetzt nicht bekannt zu sein.

III. Experimentelles und theoretische Betrachtungen.

A. Darstellung der Materialien.

Bekanntlich enthält das käufliche Hydroperoxyd[6]) viele Verunreinigungen, welche seine Unbrauchbarkeit zu Leitfähigkeitsversuchen bedingen. Zu diesen Versuchen und zur Messung der Dielektrizitätskonstante wurde daher eine möglichst wenig leitende Lösung nach der zweiten von Bredig und Müller von Berneck[7]) angegebenen Me-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 816. 2297 (1894).
[2]) Traité de chimie **1**, 291. [3]) Compt. rend. **130**, 1465 (1900).
[4]) Dammer, loc. cit. [5]) Lieb. Ann. **294**, 55 (1897).
[6]) Die Firma E. Merck in Darmstadt liefert jetzt ein 30prozentiges Hydroperoxyd, welches sich in jeder Beziehung als ganz rein und gut haltbar erwiesen hat. Die meisten Versuche waren aber ausgeführt, bevor dieses Produkt in den Handel kam.
[7]) Diese Zeitschr. **31**, 271 (1900).

thode hergestellt. Die Destillationen wurden wiederholt, bis die Leitfähigkeit nach der letzten und zweitletzten Destillation dieselbe war, und dann wurde durch Einengung unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad die Lösung bis zum gewünschten Grade konzentriert. Für die übrigen Versuche wurde das käufliche Produkt zweimal unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad abdestilliert und wie oben beschrieben konzentriert.

Eine genaue Messung der Leitfähigkeit von Lösungen von reinem Hydroperoxyd ist mit ähnlichen Schwierigkeiten wie eine solche von reinem Wasser[1]) verbunden, aber dass Hydroperoxydlösungen besser als Wasser leiten, geht schon aus den gemachten Beobachtungen hervor.

Die benutzte Natronlauge wurde durch Eintragen von in leichtsiedendem Petroläther gut gewaschenen Stücken Natrium in sogenanntes Leitfähigkeitswasser bereitet. Dabei wurde ein durch Kalilauge und Permanganatlösung gewaschener Wasserstoffstrom durch das Wasser geleitet und schliesslich die so erhaltene Lösung in ein warmes Wasserbad gestellt, um die Spuren von Petroläther zu vertreiben.

Kalilauge wurde durch Kochen einer Lösung von durch Alkohol gereinigtem Kaliumhydroxyd mit Kalk hergestellt, und die Lösungen der Hydroxyde von Lithium, Rubidium und Cäsium wurden durch sorgfältiges Versetzen von Lösungen der Sulfate mit Baryumhydrat hergestellt; eventuell wurde ein Überschuss des letzteren durch Schwefelsäure entfernt.

B. Verteilungsversuche.

Der Satz, dass ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln sich in einem konstanten Konzentrationsverhältnis verteilt, ist zuerst von Berthelot und Jungfleisch[2]) ausgesprochen worden. Nernst[3]) hat die Gültigkeitsbedingungen dieses Satzes geprüft und dabei gezeigt, dass dieser sogenannte Verteilungskoëffizient nur dann einen konstanten, von der Konzentration unabhängigen Wert annimmt, falls der Stoff in beiden Lösungsmitteln dieselbe oder vorwiegend dieselbe Molekulargrösse besitzt. Roloff[4]) und Jakowkin[5]) haben diesen Satz auf Untersuchungen von Gleichgewichtszuständen, sozusagen als Analysiermethode, angewendet. Hier handelt es sich um eine ähnliche Anwendung.

---

[1]) Vergl. Kohlrausch und Heydweiller, Wied. Ann. **53**, 209 (1894).

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 396 (1872).

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 16 (1890); **8**, 110 (1891). Vergl. auch P. Aulich, Diese Zeitschr. **8**, 105 (1891) und E. Riecke, Diese Zeitschr. **7**, 109 (1891).

[4]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894).

[5]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896); **29**, 613 (1899).

Zuerst wurde die Verteilung von Hydroperoxyd zwischen Wasser und Äther untersucht. Einer Angabe von Schönbein[1]) zufolge soll kalihaltiges noch rascher als reines Wasser Hydroperoxyd aus Äther ausziehen, was auf eine Änderung des Verteilungskoëffizienten hindeutet. Qualitativ hat sich diese Angabe bestätigen lassen, aber von einer quantitativen Prüfung musste abgesehen werden, da Hydroperoxyd bei Gegenwart von Äther sich nicht quantitativ bestimmen lässt; der Verbrauch an Permanganatlösung bei bekanntem Hydroperoxydgehalt beträgt mehr, als der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

entspricht, und dieser Mehrverbrauch schwankt sehr mit der Dauer des Titrierens und der Temperatur; er lässt sich auch nicht auf Null bringen, wenn man die Titration in Eiswasser ausführt.

Der Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Äther oder vielmehr zwischen gegenseitig gesättigten Lösungen von diesen Stoffen, beträgt bei 20° 15·6, welche Zahl sich bis zu einer Konzentration von einem Mol im Liter als von der Konzentration unabhängig erwiesen hat. Wenn man das Ausschütteln mit einer sauren Lösung vornimmt, so behält der Verteilungskoëffizient im wesentlichen denselben Wert bei, den er beim Ausschütteln mit Wasser besitzt. Hydroperoxyd besitzt also in ätherischer Lösung dieselbe Molekulargrösse wie in wässeriger; sie entspricht nämlich der Formel H_2O_2, wie aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung[2]) des reinen Wassers hervorgeht.

Ein besser geeignetes Mittel ist Amylalkohol, und mit diesem sind die meisten Versuche ausgeführt worden. Der Alkohol wurde von der Firma Dietz & Richter in Leipzig bezogen, und nur die Fraktion, welche zwischen 130 und 132° überging, kam zur Anwendung.

Bei Gegenwart von Amylalkohol machte sich der Mehrverbrauch bei Titration bekannter Mengen Hydroperoxyd mittels verdünnter Permanganatlösung merklich geltend, und es musste daher eine andere Analysiermethode gesucht werden. Eine schon von Thenard angegebene, von Houzeau[3]) etwas umgeformte und von Schöne[4]) angewendete Methode führte nach einiger Umformung zum Ziel. Die zu titrierenden Lösungen werden in gut gestöpselten Flaschen mit bekannten Mengen Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure im Wasser-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **78**, 92 (1859).

[2]) Orndorff und White, Diese Zeitschr. **12**, 63 (1893). — Tammann, Diese Zeitschr. **4**, 441 (1889); **12**, 431 (1893). — Carrara, Diese Zeitschr. **12**, 498 (1893).

[3]) Ann. Chim. Phys. (4) **13**, 111 (1868).

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 133 (1879).

bad bei 55° fünfzehn Minuten lang erwärmt. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt titriert, nur bei der Titration der alkoholischen Phase muss diese erst durch Wasserzusatz homogen gemacht werden, weil der Indikator, Stärkelösung, fast gar nicht in die alkoholische Phase übergeht, und weil das Jod zum grossen Teil in dieser Phase bleibt und nur sehr langsam, nachdem in der wässerigen Phase Entfärbung eingetreten ist, in diese letztere hineindiffundiert. Mit bekannten Hydroperoxydzusätzen bei Gegenwart von Amylalkohol wird etwas zu viel Jod ausgeschieden — vielleicht auf eine Reduktion des Amylalkohols durch Jodwasserstoff zurückzuführen — aber Korrektionsglieder lassen sich leicht anbringen.

Mit Hydroperoxyd allein sind folgende Resultate bei 25° erhalten worden. In Tabelle 1 giebt die erste Spalte (A) die Konzentration der alkoholischen Phase wieder, in Millimol H_2O_2 pro Liter ausgedrückt; die zweite (W) enthält die dazu gehörige Konzentration des Hydroperoxyds in der wässerigen Phase, und in der dritten Spalte $\left(\frac{W}{A}\right)$ ist das Verhältnis der beiden Konzentrationen gebildet worden.

Tabelle 1.

(Verteilung von H_2O_2 zwischen Amylalkohol und Wasser.)

A	W	$\frac{W}{A}$
13·4	94·0	7·01
13·4	94·5	7·05
28·0	193·5	6·91
41·9	296·7	7·08
65·0	460·0	7·08
65·3	460·5	7·05
94·5	670·0	7·09
130·0	911·0	7·01
130·2	912·5	7·01
		Mittel 7·03

Wie man sieht, ist der Verteilungskoëffizient eine Konstante, gleich 7. Bei Gegenwart von Schwefelsäure bleibt er unverändert, aber sobald man Alkali zu der wässerigen Phase zusetzt, steigt er enorm, wie aus den folgenden Tabellen (2, 3, 4 und 5) zu ersehen ist.

Trägt man die Zahlen aus sämtlichen Tabellen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man ein Bild, welches wie Fig. 1 aussieht. In folgenden Tabellen ist unter F die Konzentration des freien Hydroperoxyds in der wässerigen Phase angegeben, sie beträgt also $7A$, während unter G die Konzentration des gebundenen Hydroperoxyds steht, sie ist also gleich $W - F$.

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G

Tabelle 2.

(Verteilung von H_2O_2 zwischen Amylalkohol und $^1/_{16}$-norm. Natronlauge.)

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G
4·4	60·8	13·8	30·8	30·0
5·4	81·8	15·2	37·8	44·0
7·0	105·0	15·0	49·0	56·0
8·4	99·8	11·9	58·8	41·0
10·7	108·0	10·1	74·9	23·1
15·0	153·8	10·3	105·0	48·8
16·3	169·5	10·4	114·1	55·4
18·3	175·0	9·6	128·1	46·9
20·0	189·8	9·4	140·0	49·8
20·7	206·3	9·9	144·9	61·4
28·1	249·2	8·9	196·7	52·5
82·3	625·0	7·6	576·1	48·9
103·7	796·0	7·7	725·9	70·1
107·0	832·0	7·8	749·0	83·0

Tabelle 3.

(Verteilung von H_2O_2 zwischen Amylalkohol und $^1/_8$-norm. Natronlauge.)

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G
1·8	100·0	55·6	12·6	87·4
2·7	120·0	44·4	18·9	101·1
4·4	132·5	30·1	30·8	101·7
7·2	147·5	20·5	50·4	97·1
13·0	218·0	16·8	91·0	127·0
13·6	229·0	16·8	95·2	133·8
15·8	213·5	13·5	110·6	102·9
19·5	251·0	12·9	136·5	114·5
21·9	287·5	12·9	153·3	128·2
23·0	281·5	12·5	161·0	126·5
28·4	312·5	11·0	198·8	113·7
33·0	324·0	9·8	231·0	93·0
35·5	367·5	10·4	248·5	119·0
41·0	415·0	10·1	287·0	128·0
41·5	432·5	10·4	290·5	142·0

Tabelle 4.

(Verteilung von H_2O_2 zwischen Amylalkohol und $^1/_4$-norm. Natronlauge.)

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G
3·1	230·0	74·2	21·7	208·3
8·4	300·0	35·7	58·8	241·2
9·7	318·2	32·8	67·9	250·3
9·8	322·5	32·9	68·6	253·9
12·9	345·0	26·7	90·3	254·7
14·7	362·0	24·6	102·9	259·1
15·6	372·0	23·8	109·2	262·8

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G
20·7	413·7	20·0	144·9	268·8
25·0	452·5	18·1	175·0	277·5
26·6	468·7	17·6	186·2	282·5

Tabelle 5.

(Verteilung von H_2O_2 zwischen Amylalkohol und $^1/_2$-norm. Natronlauge.)

A	W	$\frac{W}{A}$	F	G
0·3	246·8	822·6	2·1	244·7
0·5	253·8	507·6	3·5	250·3
1·6	363·8	227·4	11·2	352·6
2·0	377·5	188·8	14·0	363·5
3·0	450·0	150·0	21·0	429·0
4·3	492·3	114·5	30·1	462·2
16·3	670·5	41·1	114·1	556·4
39·0	865·0	22·2	273·0	592·0
45·0	928·0	20·6	315·0	613·0
46·5	952·5	20·5	325·5	627·0

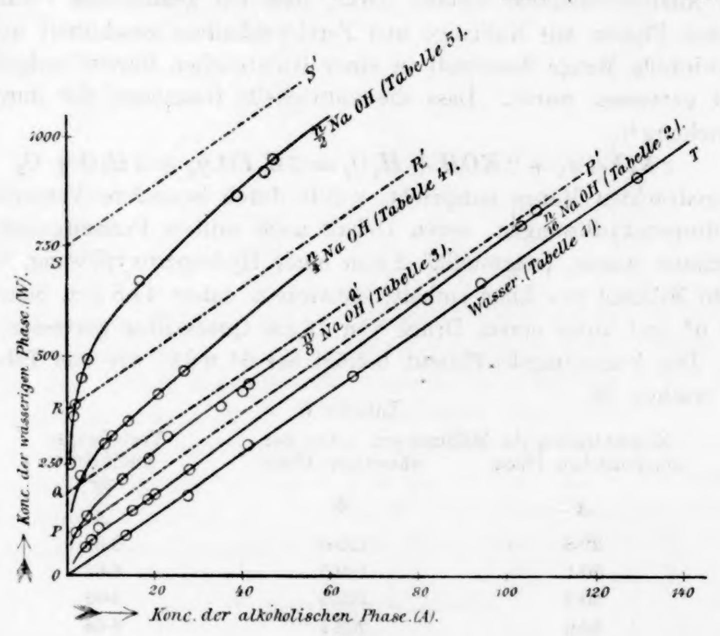


Fig. 1.

Die Kurve für die Verteilung zwischen Amylalkohol und Wasser ist eine gerade Linie, OT, und in Gegenwart von Natronlauge bei einem Überschuss an Hydroperoxyd, wo die Hydrolyse eine zu vernachlässigende Rolle spielt, werden die anderen Kurven ebenfalls gerade

und gehen mit dieser Linie parallel. Zieht man durch die Punkte *P*, *Q*, *R* und *S*, welche Konzentrationen von resp. $^3/_{32}$-, $^3/_{16}$-, $^3/_8$- und $^3/_4$-norm. darstellen, gerade (in der Figur punktierte) Linien PP', QQ', RR' und SS', der Linie OT parallel, so bemerkt man, dass sich die Kurven diesen Linien asymptotisch nähern zum Zeichen, dass in allen Fällen an je ein Mol $NaOH$ anderthalb Mole H_2O_2 gebunden werden.

Um dies noch sicherer festzustellen und gleichzeitig Anhaltspunkte für die später zu erwähnenden Gefrierpunktsmessungen zu haben, wurden einige Versuche bei 0° ausgeführt. Zuerst wurden sehr schwankende Resultate erhalten, und die Vermutung lag nahe, dass dies in der Analysiermethode seine Ursache hatte; daher wurde, aber auch zuerst mit ähnlichen Resultaten, eine gasometrische Methode angewendet, und es konnte schliesslich gezeigt werden, dass das bei 0° sehr langsam erfolgende Auseinandergehen der Phasen die störende Ursache gewesen war. Es wurde nur mit überschüssigem Hydroperoxyd gearbeitet, und die Analysiermethode bestand darin, dass ein gemessenes Volum der beiden Phasen mit Kalilauge und Ferricyankalium geschüttelt und die entwickelte Menge Sauerstoff in einer Bunteschen Bürette aufgefangen und gemessen wurde. Dass die entwickelte Gasmenge der durch die Gleichung[1]):

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4FeCy_6 + 2H_2O + O_2$$

ausgedrückten Menge entspricht, wurde durch besondere Versuche mit Hydroperoxydlösungen, deren Gehalt auch mittels Permanganatlösung bestimmt wurde, festgestellt. 2 ccm einer Hydroperoxydlösung, welche 1000 Millimol pro Liter enthält, entwickeln daher 44·8 ccm Sauerstoff, bei 0° und unter einem Druck von 76 cm Quecksilber gemessen.

Der Verteilungskoëffizient beträgt bei 0° 6·65, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist.

Tabelle 6.

Konzentration (in Millimol pro Liter) der alkoholischen Phase A	der wässerigen Phase W	Verteilungskoëffizient $\frac{W}{A}$
29·8	199·0	6·68
30·1	199·5	6·62
30·3	202·5	6·68
30·6	203·7	6·66
61·3	407·0	6·63
61·5	407·6	6·62
111·6	746·6	6·69
112·5	748·9	6·66
	Mittel	6·65

[1]) Kassner, Chemiker-Zeitung **13**, 1302. 1338. 1407.

Die Resultate der Ausschüttelversuche mit Natronlauge sind in Tabelle 7 zusammengestellt; unter *A* und *W* stehen die gemessenen Konzentrationen der beiden Phasen, unter *G* die berechnete Konzentration des gebundenen Hydroperoxyds und unter *V* das Verhältnis der Molenzahl des gebundenen Hydroperoxyds zu der des Natriums.

Tabelle 7.

A	*W*	*G*	*V*
Mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge (d. h. 62·5 Millimol *Na* pro Liter.)			
41·8	372·0	94·1	1·50
45·4	394·4	92·5	1·48
47·2	404·3	90·5	1·45
75·1	591·2	91·8	1·47
77·8	607·8	90·4	1·44
Mit $^1/_8$-norm. Natronlauge (d. h. 125 Millimol *Na* pro Liter.)			
94·9	816·2	185·1	1·48
102·4	869·6	188·3	1·50
102·7	867·0	184·2	1·47
138·8	1112·0	188·8	1·51
145·1	1149·0	184·1	1·47
160·3	1258·0	192·0	1·53
Mit $^1/_4$-norm. Natronlauge (d. h. 250 Millimol *Na* pro Liter.)			
228·2	1888	371	1·48
238·5	1963	377	1·50
244·2	2003	379	1·51
267·8	2176	396	1·58

Wenn man bedenkt, dass keine Korrektionsglieder für die Löslichkeit des Sauerstoffs in den Amylalkoholwassergemischen angebracht worden sind, und dass das Hydroperoxyd in der wässerigen Phase einer schnelleren Zersetzung als in der alkoholischen unterworfen ist, so sind die Resnltate sehr befriedigend. Korrektionsglieder für die Löslichkeit des Sauerstoffs in den Gemischen [das Gas ist löslicher in Amylalkohol als in Wasser[1])] würden *G* und daher *V* etwas kleiner machen, während die Zersetzung des Hydroperoxyds eine entgegengesetzte Wirkung ausübt.

C. Verseifungsversuche.

Wenn man eine *OH*-Ionen liefernde mit einer *H*-Ionen liefernden Verbindung zusammenbringt, so verschwinden die *OH*-Ionen zum grossen Teil, indem sie mit den *H*-Ionen undissociiertes Wasser bilden. Dieser Prozess heisst Neutralisation, und eine fast totale Neutralisation lässt

[1]) Vergl. Just, Diese Zeitschr. **37**, 342 (1901).

sich durch Anwendung von Indikatoren nachweisen. Der Grad einer teilweisen oder partiellen Neutralisation kann auch bestimmt werden entweder auf elektromotorischem Wege[1]), falls die dabei teilnehmenden Ionen bekannt sind, oder durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Ester durch die betreffende Lösung verseift werden, da diese Geschwindigkeit dem *OH*-Ionengehalt proportional[2]), und zwar etwa 1400 mal[3]) so gross ist, als die gleiche durch das *H*-Ion verursachte Reaktion.

Die erste Methode lässt sich bei der Neutralisation von Natronlauge durch Hydroperoxyd nicht anwenden, weil das elektromotorische Verhalten[4]) des Hydroperoxyds sehr kompliziert ist, wohl aber die zweite. Zur Untersuchung ähnlicher Fälle von Hydrolyse ist die Methode von Shields[5]) benutzt worden.

Das Verschwinden von *OH*-Ionen kann auch eine andere Ursache haben, nämlich die Bildung komplexer Ionen. Setzt man zu einer Jodkaliumlösung Jod hinzu und prüft jetzt physikalisch auf Jodionen, so wird man eine Abnahme derselben nachweisen können, da das komplexe Ion I_3' an Stelle von I' teilweise getreten ist. Ähnliche Verhältnisse sind bei Chlor und Schwefel anzutreffen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Hydroperoxyd in seinem Verhalten zum Hydroxylion einen analogen Fall darbietet.

In den beiden betrachteten Fällen müsste eine Abnahme der Hydroxylionen nachzuweisen sein, was thatsächlich stattfindet:

Gleiche Volume einer $^1/_{40}$-norm. Natronlauge und einer Äthylacetatlösung, welche Äthylacetat im Unterschuss enthielt, wurden auf 25° vorgewärmt und bei dieser Temperatur zusammengebracht. Nach Ablauf verschiedener Zeiten wurden 10 ccm herauspipettiert, in einen Überschuss Salzsäure von bekanntem Titer gebracht und diese mittels Barytwasser zurücktitriert. Trägt man jetzt in ein Koordinatensystem als Abscissen die Zeiten, als Ordinaten die umgesetzten Mengen Äthylacetat ein, so kann man leicht graphisch die Zeit berechnen, welche für 50% der Äthylacetatumsetzung nötig war, dazu kommt, dass die Kurven einen hierzu besonders günstigen Verlauf haben.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde angestellt, nur statt der $^1/_{40}$-norm. Natronlauge wurde eine Lösung, welche aus einem Gemisch von gleichen

[1]) Vergl. Böttger, Diese Zeitschr. **24**, 253 (1897).
[2]) Shields, Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).
[3]) Vergl. Wijs, Diese Zeitschr. **12**, 514 (1893).
[4]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901).
[5]) Loc. cit.

Volumen $^1/_{20}$-norm. Natronlauge und $^1/_{20}$-molaren Hydroperoxyd bestand, genommen. Die Lösung, welche hier die Verseifung bewirkte, war also auch in Bezug auf Natrium $^1/_{80}$-norm. Andere Versuche, in welchen die zugesetzte Hydroperoxydmenge variiert wurde, aber die Äthylacetatmenge stets die gleiche blieb, wurden auch ausgeführt, und die Resultate sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8.

Verseifende Lösung	Zeit in Minuten für 50% Umsetzung der $CH_3COOC_2H_5$-Menge	Freie Natronlauge
$^1/_{80}$-norm. $NaOH + \frac{1}{\infty}$-molares H_2O_2	11	100 %
$^1/_{80}$- „ „ + $^1/_{80}$- „ „	18	60 „
$^1/_{80}$- „ „ + $^1/_{40}$- „ „	43	25 „
$^1/_{80}$- „ „ + $^1/_{20}$- „ „	115	10 „

D. Leitfähigkeitsversuche.

Setzt man einer Lösung eines Elektrolyten eine wässerige Lösung eines Nichtelektrolyten hinzu, so wird die Änderung[1]) der elektrischen Leitfähigkeit im allgemeinen gleich sein derjenigen, welche durch Verdünnung derselben Lösung mit Wasser verursacht wird. Die kleine Änderung, welche wirklich eintritt, hat man entweder auf eine Änderung der inneren Reibung[2]) der Lösung oder auf eine dielektrische[3]) Änderung des Lösungsmittels zurückzuführen versucht. Diese Änderung beträgt für etwa 10 % Nichtelektrolytzusatz nur ein paar Prozent des ganzen Betrages und ist sowohl von Elektrolyt zu Elektrolyt als auch von Nichtelektrolyt zu Nichtelektrolyt verschieden.

Eine viel grössere Änderung erleidet aber die elektrische Leitfähigkeit, falls der Nichtelektrolyt ein nicht dissociiertes Additionsprodukt mit dem Elektrolyten bildet oder mit dem einen Ion ein komplexes mit anderer Wanderungsgeschwindigkeit bildet, und zwar ist diese Änderung meistens eine Abnahme, braucht es aber nur in den Fällen zu sein, wo Ionen entweder verschwinden oder sich in solche mit kleinerer Wanderungsgeschwindigkeit umwandeln.

Solche Verhältnisse sind beim Zusammenbringen von Hydroperoxyd mit den Alkalien nachgewiesen worden. Über die Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen mag einiges vorausgeschickt werden. Bekanntlich zersetzt Platin das Hydroperoxyd, besonders wenn es mit

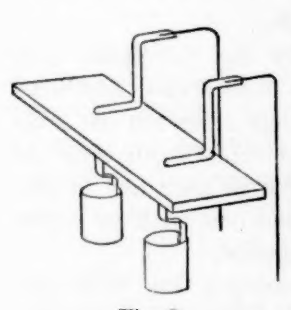
[1]) Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 332 (1900).

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892).

[3]) Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) S. 365.

Platinschwarz überzogen wird; wenn man aber Elektroden aus blankem Platin konstruiert und an ihnen einen Strom der zu messenden Flüssigkeit vorüberfliessen lässt, um Sauerstoffbläschen von den Elektroden loszureissen, kann man diesen Übelstand überwinden, nur wird dabei eine ziemlich grosse Flüssigkeitsmenge gebraucht. Um nun mit kleineren Flüssigkeitsmengen arbeiten zu können, was bei den Salzen der seltenen Alkalimetalle wünschenswert war, wurden Gefässe konstruiert, welche immer bis zu einer bestimmten Höhe über die Platinelektroden mit einer warmen Gelatinekochsalzlösung gefüllt werden konnten. Nach erfolgtem Erstarren dieser Gelatineschicht wurde die zu messende Lösung in das Gefäss hineingebracht. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Gelatineschicht einen kleinen Widerstand im Verhältnis zu der darüber befindlichen Lösung, aber ungefähr die gleiche spezifische Leitfähigkeit besass; doch waren durch Diffusion verursachte Störungen nicht auszuschliessen. Diesen beiden Methoden überlegen ist eine, welche schliesslich für sämtliche Messungen angewandt worden ist, und welche die oben genannten Übelstände zu vermeiden gestattet.

Weissblech (verzinntes Eisen) zersetzt alkalische Hydroperoxydlösungen fast gar nicht und rostet auch nicht in denselben. Die Elektroden wurden daher aus diesem Material hergestellt; jede musste aber aus einem einzigen Stück geschnitten werden, da, falls man Nickeldraht an dieselben anlötet, und die Lötstelle in die Flüssigkeit hineinkommt, eine lebhafte Zersetzung an ihr vor sich geht (wahrscheinlich durch das Blei des Lötmetalles verursacht).


Fig. 2.

Die Elektroden hatten die Form von Hohlcylindern und wurden in einem Hartkautschukdeckel befestigt (Fig. 2). Das Elektrodengefäss bestand aus einem oben an beiden Schenkeln etwas erweiterten *U*-Rohr, welches mittels einer Feder sich in Vertiefungen im Deckel festhalten liess. Die Versuchsanordnung war im übrigen die von Kohlrausch und Holborn[1]) beschriebene, wobei das Telephon mit beiden Enden des Brückendrahtes in Verbindung steht. Die Messung der Widerstandskapazität des Gefässes geschah mittels einer $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Siemensschen Einheiten[2]) bei 18° $2{\cdot}244.10^{-3}$

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte, S. 38–40. Leipzig 1898.
[2]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 273.

und bei 25° $2{\cdot}594.10^{-3}$ und in reziproken Ohm[1]) bei 18° $2{\cdot}397.10^{-3}$ beträgt. Der Faktor zur Umrechnung der Daten, welche zuerst in Siemensschen Quecksilbereinheiten erhalten worden sind, beträgt daher 1·068; woraus die spezifische Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung in reziproken Ohm bei 25° sich zu $2{\cdot}771.10^{-3}$ berechnet. Bei Angabe der Versuchsresultate ist dieser Wert benutzt worden; die Widerstandskapazität (C) des benutzten Gefässes betrug in diesen Einheiten 13·35.

Natürlich ist bei Benutzung der oben beschriebenen Elektroden das Tonminimum im Telephon nicht so gut zu erkennen, wie bei Benutzung gut platinierter Elektroden, aber die Messungen lassen sich innerhalb 0·5°/₀ ihres Wertes ausführen.

Zunächst seien einige Zahlen für die Leitfähigkeit bei 25° von Lösungen indifferenter Salze mit und ohne Hydroperoxydzusatz angeführt. In beiden Fällen blieb die Konzentration des Salzes gleich; in den Lösungen, welche Hydroperoxyd enthielten, war die Konzentration des letzteren einfach molar.

Tabelle 9.

Salz	Konzentration	Λ (ohne Zusatz)	Λ (mit H_2O_2-Zusatz)	Abnahme
$KClO_3$	0·25-norm.	102·9	101·7	1·2 °/₀
KNO_3	0·50- „	78·8	77·4	1·8 „
$NaClO_3$	0·50- „	100·7	97·1	3·6 „

Diese Abnahme der Leitfähigkeit ist sehr klein im Verhältnis zu derjenigen, welche bei den Hydroxyden der Alkalimetalle stattfindet. Von einer Bildung komplexer Kalium oder Natrium enthaltender Ionen kann hiernach schwerlich die Rede sein; die grosse Elektroaffinität[2]) der Alkalimetalle macht eine solche Bildung auch unwahrscheinlich. Die innere Reibung[3]) der Lösungen kann hier eine Rolle spielen, und es wäre wünschenswert, Versuche über die innere Reibung von Hydroperoxydlösungen anzustellen. Die beobachtete, wenn auch geringe Abnahme der Leitfähigkeit der Salze durch Hydroperoxydzusatz ist im Gegensatz zu den Erwartungen[4]), welche die hohe Dielektrizitätskonstante[5]) des Hydroperoxyds hervorrufen könnte.

[1]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. S. 77. [2]) Abegg und Bodländer, loc. cit. Vergl. auch Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, S. 545.

[3]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887); **9**, 487 (1892). — Stephan, Wied. Ann. **17**, 673 (1882). [4]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 365.

[5]) Calvert, Ann. der Physik (4) **1**, 483 (1900). Neuerdings ist die Dielektrizitätskonstante von Blausäure (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157. 1901) zu $95 \pm 3{\cdot}5$ (Luft = 1) bestimmt worden, und die Resultate von angekündigten Leitfähigkeitsversuchen mit dieser Säure als Lösungsmittel werden deshalb mit erhöhtem Interesse erwartet.

Leitfähigkeitsmessungen bei 25° sind mit sämtlichen Alkalien bei wachsendem Hydroperoxydzusatz ausgeführt worden, und die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

(Elektrische Leitfähigkeit der Hydroxyde der Alkalimetalle.)

Verdünnung des Alkalimetalls *v*	*Li* Λ	*Na* Λ	*K* Λ	*Rb* Λ	*Cs* Λ
		Ohne H_2O_2-Zusatz.			
2		195·1	216·9		
4	189·1	207·3	228·9	240·0	241·9
8	198·3	217·8	237·2	242·3	245·6
16	204·7	222·4	243·9	249·1	251·4
32	208·7	227·7	246·3	250·9	255·7
	Bei Zusatz von ½ Mol H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
2	107·9	128·1			
4	120·0	140·9			165·3
8	131·3	150·9			173·6
16	142·8	161·9			180·9
32	156·3	182·0			190·6
	Bei Zusatz von 1 Mol H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
2		72·5			
4	68·6	85·7	107·0	110·1	110·8
8	81·6	99·9	121·3	122·7	122·9
16	94·7	114·4	136·0	136·0	136·9
32	106·9	130·4	153·1	150·8	153·4
	Bei Zusatz von 1½ Mol H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
4		72·6	93·6		
8		82·5	103·6		
16		94·1	115·1		
32		109·0	130·4		
	Bei Zusatz von 2 Molen H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
4	57·1	70·4	91·6	95·4	
8	65·3	78·2	99·9	103·5	105·0
16	75·1	87·1	107·5	111·6	113·3
32	85·9	97·2	119·2	123·0	124·5
	Bei Zusatz von 3 Molen H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
8				102·2	
16				109·3	
32				116·1	
	Bei Zusatz von 4 Molen H_2O_2 uuf ein Mol Alkali.				
8	63·9				102·2
16	69·9				108·5
32	77·7				115·3

Verdünnung des Alkalimetalls v	*Li* Λ	*Na* Λ	*K* Λ	*Rb* Λ	*Cs* Λ
	Bei Zusatz von 5 Molen H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
8		74·3	95·3	99·4	
16		80·8	102·2	106·4	
32		87·1	109·3	114·1	
	Bei Zusatz von 6 Molen H_2O_2 auf ein Mol Alkali.				
8	63·7				
16	69·6				
32	75·7				

Trägt man diese Zahlen in ein Koordinatensystem ein, in welchem als Ordinaten die gemessene molekulare Leitfähigkeit (Λ) und als Abscissen die Anzahl Mole Hydroperoxyd auf ein Mol Alkali aufgetragen werden, so erhält man Kurven, welche in den Figg. 3 bis 7 wiedergegeben sind.

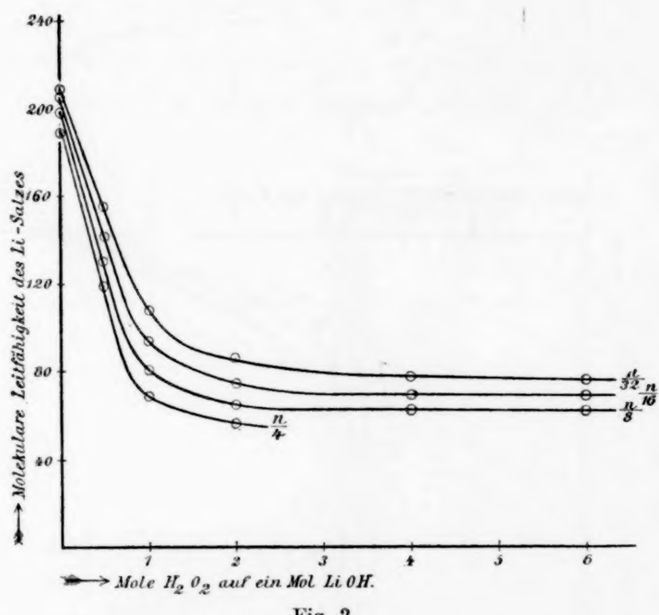
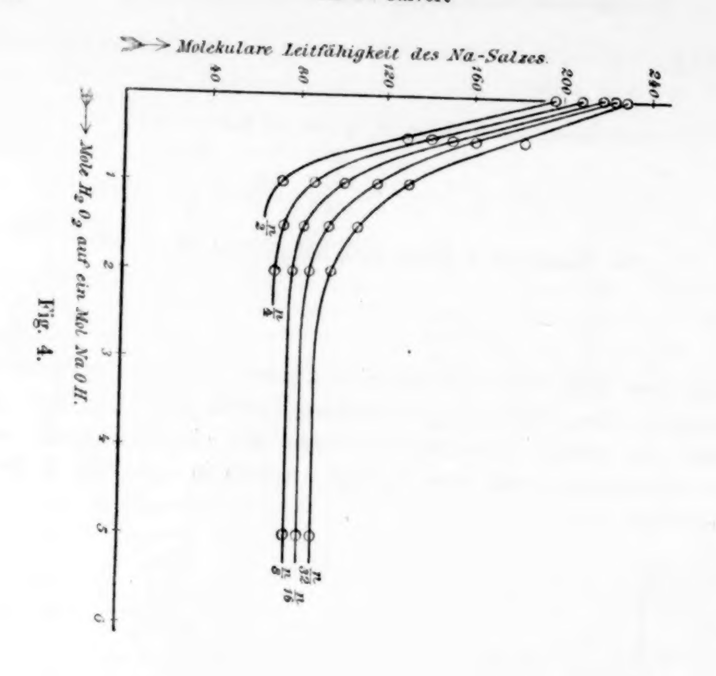


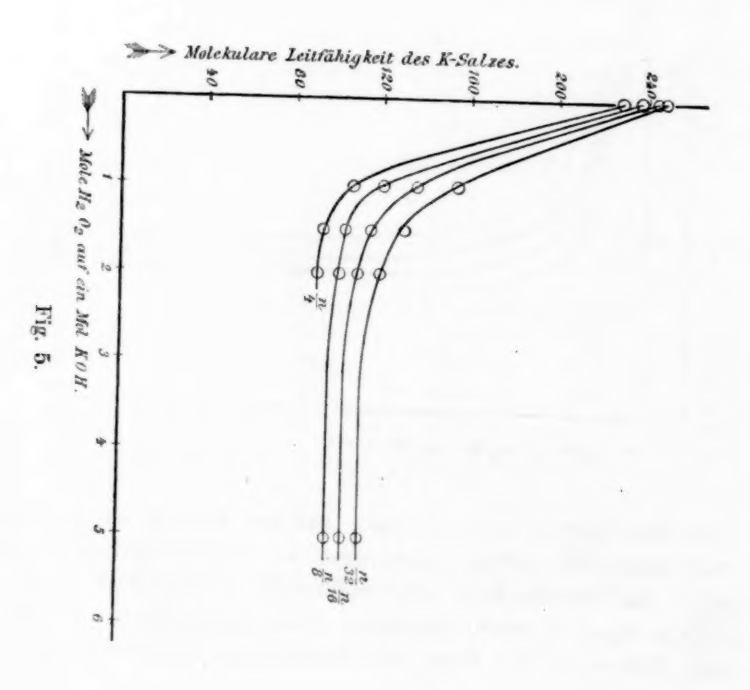
Fig. 3.

Aus den Zahlen, und viel besser aus den Kurven, ist zu ersehen, wie mit steigendem Hydroperoxydzusatz bei konstant gehaltener Konzentration des Alkalimetalls, die molekulare Leitfähigkeit sinkt, um schliesslich einen ziemlich konstanten Wert anzunehmen. Dieses allmähliche Sinken ist die Folge der allmählichen Zurückdrängung der



Molekulare Leitfähigkeit des Na-Salzes.
40
80
120
160
200
240
Mole H_2O_2 auf ein Mol $NaOH$.
1
2
3
4
5
6
n/2
n/4
n/32
n/8
n/16

Fig. 4.



Molekulare Leitfähigkeit des K-Salzes.
40
80
120
160
200
240
Mole H_2O_2 auf ein Mol KOH.
1
2
3
4
5
6
n/4
n/32
n/8
n/16

Fig. 5.

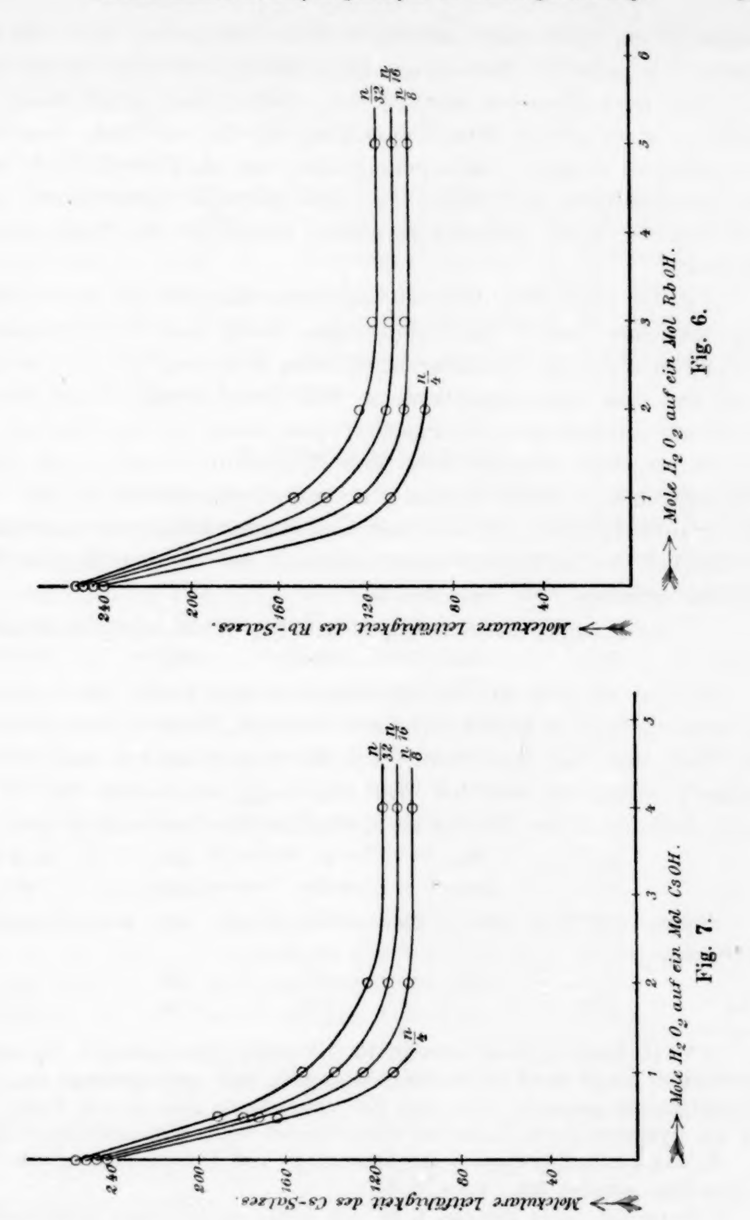


Fig. 6.

Fig. 7.

Hydrolyse, und der horizontale Ast der obigen Kurven beweist, dass in dem betreffenden Gebiet die Hydrolyse fast vollständig zurückgedrängt ist. Diese Hydrolyse lässt sich auch durch folgenden Versuch ver-

anschaulichen. Setzt man nämlich zu einer schwachen, durch Phenolphtaleïn rot gefärbten Natronlauge Hydroperoxyd (welches, wenn ganz rein, auf Lackmuspapier schwach rote Flecken hervorruft) hinzu, so bedarf es einer grossen Menge desselben, um die rote Farbe zum Verschwinden zu bringen. Doch gelingt dies, und als Zeichen, dass dabei das Phenolphtaleïn nicht durch das Hydroperoxyd zerstört wird, kann man letzteres durch Platinsol zersetzen, wobei die rote Farbe wieder erscheint.

Aus der Thatsache, dass bei sämtlichen Metallen die Kurve einen sehr ähnlichen Verlauf hat, nimmt man wahr, dass in sämtlichen Lösungen ähnlich zusammengesetzte Superoxyde vorhanden sind, und dass diese Superoxyde in ihre Ionen zerfallen sind, ist unzweifelhaft anzunehmen. Extrapoliert man daher in den Kurven auf die Ordinate, deren Abscisse sechs Mole Hydroperoxyd auf ein Mol Alkali entspricht, d. h. in dem Teil der Kurven, wo die Hydrolyse fast vollständig zurückgedrängt ist, so erhält man Werte, welche die molekulare Leitfähigkeit des nichthydrolysierten Salzes[1]) bei der betreffenden Verdünnung angeben. So zum Beispiel:

	$LiOH.6H_2O_2$	$NaOH.6H_2O_2$	$KOH.6H_2O_2$	$RbOH.6H_2O_2$	$CsOH.6H_2O_2$
Λ_{32}	75·7	86·0	108·4	112·7	113·2

Nehmen wir jetzt an, dass das Anion, welches diesen Salzen gemein ist, einwertig[2]) ist, so können wir, nach Ostwald, Walden und Bredig[3]), den Wert von Λ_∞ berechnen. Aus der vom letzteren angegebenen Tabelle[4]) entnehmen wir den Wert $\Lambda_\infty - \Lambda_{32} = 15$, und man erhält durch Addition dieses Wertes als Grenzwert der Leitfähigkeit des

	Li-	*Na*-	*K*-	*Rb*-	*Cs*-Salzes
Λ_∞	90·7	101·0	123·4	127·7	128·2

Ziehen wir von diesen Zahlen die Werte der Ionenbeweglichkeit[4]) von

	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$
l_K	42·6	52·7	75·5	78·7	78·8

[1]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 213 (1894). Die Hydrolyse des Anilinhydrochlorids hat er durch Zusatz der nichtleitenden Base zurückgedrängt und dann die Leitfähigkeit gemessen. Der obige Fall unterscheidet sich nur von diesem, indem die Hydrolyse durch Zusatz der nichtleitenden Säure zurückgedrängt wird.

[2]) Was durch Kombination der Ausschüttel- und Gefrierpunktsversuche sich als berechtigt erwiesen hat. Vergl. S. 539.

[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 98. 105 (1887). — Walden, Diese Zeitschr. **1**, 529 (1887); **2**, 49. 840 (1888). — Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 213 (1894).

[4]) Die Zahlen von Bredig sowohl für den Wert von $\Lambda_\infty - \Lambda_{32}$ wie für die Werte der Ionenbeweglichkeiten sind mit dem Faktor 1·07 multipliziert. Vergl. Kohlrausch und Holborn, loc. cit. S. 144.

ab, so erhalten wir den Zahlenwert der Beweglichkeit des neuen Anions gut übereinstimmend zu:

	Li-	*Na*-	*K*-	*Rb*-	*Cs*-Salz
l_A	48·1	48·3	47·9	49·0	49·4

also im Mittel 48·5.

Die Bildung dieser salzartigen Superoxyde steht in nahem Zusammenhang mit der Anwesenheit von Hydroxylionen, und es liessen sich ähnliche Leitfähigkeits- sowohl wie Ausschüttelversuche zur Untersuchung der organischen Amine, Ammoniak[1]) und der sämtlichen anorganischen Oxyde anwenden, vielleicht auch zur Bestätigung der Resultate von Hantzsch und Sebaldt[2]). Indessen können hier Komplikationen durch Oxydation des Kations eintreten.

E. Überführungsversuch.

Die Leitfähigkeitsmessungen haben die Existenz eines neuen Anions höchst wahrscheinlich gemacht. Diese wird aber erst durch den Nachweis einer Wanderung des Hydroperoxyds entgegen der positiven Stromrichtung vollständig sicher gestellt, und diesen elektrochemischen Beweis zu liefern, ist mir durch einen der Methode von Noyes und Blanchard[3]) nachgebildeten Versuch[4]) gelungen.

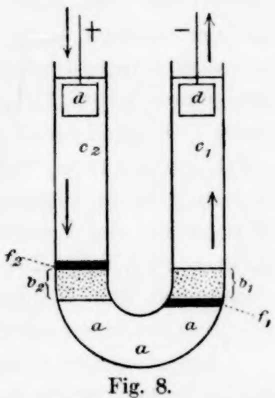


Fig. 8.

In ein U-Rohr von etwa 30 ccm Inhalt (Fig. 8) wurden zuerst als unterste Schicht *aa* 10 ccm einer Lösung gebracht, welche aus 7·7 ccm zweiprozentiger Agarlösung und 1·5 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung mit Zusatz von 0·8 ccm einer mit Bleioxyd gesättigten normalen Natronlauge bestand. Letzterer Zusatz diente als Indikator, und das Kaliumnitrat um die Schicht leitend zu machen. Nach erfolgtem Erstarren wurde auf jede Seite 1 ccm einer ebenfalls durch Kaliumnitratzusatz leitend gemachten 2%igen Agarlösung (eine sog. indifferente Schicht $b_1 b_2$) gebracht, und darüber wurde in beide Schenkel $c_1 c_2$ alkalisches Hydroperoxyd (10 ccm $^1/_2$-n. Natronlauge mit 10 ccm 2-molare

[1]) Melikoff und Pissarjewsky (Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3145. 1897) haben durch Aufeinanderwirkung von ätherischen Lösungen von Ammoniak und Hydroperoxyd ein Ammoniumsuperoxyd erhalten.

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **36**, 1 (1901).

[4]) Vergl. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622 (1901).

Hydroperoxydlösung) gegossen. Sämtliche Schichten sind so zusammengestellt, dass jede die gleiche spezifische Leitfähigkeit besitzt. Ähnliche Weissblechelektroden *dd*, wie sie zu den Leitfähigkeitsmessungen gedient hatten, wurden durch Korke in beide Schenkel des Rohres hineingestellt, und das Ganze, durch Eiswasser abgekühlt, bildete dann einen Teil eines mit der 110 Volt Leitung in Verbindung stehenden, noch aus Ampèremeter und Lampenwiderstand bestehenden Stromkreises.

Beim Stromdurchgang (in verschiedenen Versuchen ist die Stromstärke zwischen 0·1 und 0·3 Ampère variiert worden) erscheint nach etwa zehn Minuten ein brauner Ring von Bleisuperoxyd auf der Seite c_1 nach der Kathode zu, aber an der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten b_1 und a an der Stelle f_1. Etwa fünf Minuten später erscheint auf der anderen Seite c_2, aber oberhalb der auf dieser Seite befindlichen indifferenten Schicht, b_2, an der Stelle f_2, auch ein brauner Ring von Bleisuperoxyd, und lässt man den Strom längere Zeit durchgehen, so wird auf der Seite c_1, wo das Hydroperoxyd enthaltende Anion durch die indifferente Schicht b_1 hindurchgewandert ist, eine heftige Zersetzung durch das Bleisuperoxyd verursacht, wobei schliesslich diese Schicht in Stücke zerrissen und in die Höhe gehoben wird. Kommutiert man jetzt den Strom, so wird die indifferente Schicht b_2 auf der anderen Seite weggerissen, während diejenige, welche früher zerrissen wurde, bestehen bleibt. Wenn man, anstatt zu kommutieren, den Strom unterbricht, so lässt sich der braune Ring auf der einen Seite f_2 durch Wasser leicht wegspülen, auf der anderen Seite f_1 aber nicht, und zwar so, dass wo die indifferente Schicht unangegriffen war, der Ring leicht weggespült werden kann, zum Zeichen, dass er durch Wanderung des Plumbitions durch die indifferente Schicht b_2 verursacht worden ist. Auf der anderen Seite sitzt der Ring in der Agarlösung fest, zum Zeichen, dass das Hydroperoxyd enthaltende Anion in dieselbe hineingewandert ist.

Um zu zeigen, dass in saurer Lösung Hydroperoxyd kein solches Anion bildet, wurde dieselbe Versuchsanordnung beibehalten, nur war die Beschickung des U-Rohres eine andere. Anstatt Natronlauge wurde Schwefelsäure benutzt, und das Bleioxyd wurde durch eine Spur Kaliumbichromatlösung ersetzt. Sogar nach Stromdurchgang (Stromstärke 0·2 Ampère) von einer Stunde war keine blaue Färbung wahrzunehmen, obgleich der Indikator ausreichend gewesen wäre, wenn Wanderung stattgefunden hätte. Man konnte sich leicht davon überzeugen, wenn man mit einem Glasstab die indifferente Schicht durchstiess, da in diesem Fall eine blaue Färbung sogleich eintrat.

F. Gefrierpunktsmessungen.

Nimmt man eine Lösung, welche gleichzeitig zwei gelöste Stoffe enthält, so wird im allgemeinen die Erniedrigung des Gefrierpunkts des Lösungsmittels nahe gleich sein der Summe der Erniedrigungen, welche jeder Stoff für sich allein bewirkt. Ist dies nicht der Fall, so sind beim Zusammenbringen der zwei Stoffe Molekeln entweder verschwunden oder entstanden; ersteres verursacht eine kleinere Erniedrigung als die Summe, letzteres eine grössere.

Ziehen wir jetzt, für den Fall, wo die zwei Stoffe Natronlauge und Hydroperoxyd sind, die durch die Existenz der im festen Zustand bekannten Verbindungen wahrscheinlich gemachten Gleichungen in Betracht, so ergiebt sich Folgendes:

I. $2NaOH + H_2O_2 = Na_2O_2 + 2H_2O.$ (Harcourt)

II. $2NaOH + 2H_2O_2 = 2NaOOH + 2H_2O.$ (Tafel)

III. $2NaOH + 3H_2O_2 = 2NaO_2 + 4H_2O.$ (Schöne)

Oder in der Schreibart der Ionenlehre:

Ia. $2Na^{\cdot} + 2OH' + H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + 2O' + 2H_2O_2.$

IIa. $2Na^{\cdot} + 2OH' + 2H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + 2OOH' + 2H_2O.$

IIIa. $2Na^{\cdot} + 2OH' + 3H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + 2OO' + 4H_2O.$

Es entsteht nun die Frage, ob die Superoxydanionen ein- oder zweiwertig sind. Im letzteren Fall hätte man zu schreiben:

Ib. $2Na^{\cdot} + 2OH' + H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + O_2'' + 2H_2O.$

IIb. $2Na^{\cdot} + 2OH' + 2H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + O_3'' + 3H_2O.$

IIIb. $2Na^{\cdot} + 2OH' + 3H_2O_2 = 2Na^{\cdot} + O_4'' + 4H_2O.$

Nehmen wir jetzt Lösungen, welche Natronlauge und Hydroperoxyd enthalten, aber welche in Bezug auf Natrium immer dieselbe Konzentration besitzen, so ergiebt sich, dass in den drei Fällen, Ia, IIa und IIIa, der Gefrierpunkt der Lösung bei steigendem Zusatz von Hydroperoxyd unverändert bleibt, bis auf zwei Mole Natriumhydroxyd drei Mole Hydroperoxyd vorhanden sind. In den drei Fällen Ib, IIb und IIIb dagegen, wo eine Polymerisation angenommen wird, steigt der Gefrierpunkt. Dazu kommt aber die Hydrolyse, welche eine entgegengesetzte Wirkung ausübt, und man wird daher, um diese Frage der Polymerisation zu beantworten, mit solchen Lösungen arbeiten müssen, in welchen diese Hydrolyse eine minimale ist, d. h. einmal wo das Hydroperoxyd[1]), das andere Mal, wo das Natriumhydroxyd in grossem Überschuss vorhanden ist.

[1]) Aus Fig. 4. Seite 532, ist ersichtlich, in welchem Gebiet dies der Fall ist. Vergl. die Kurve für eine Konzentration von $^1/_8$-norm., da diese Konzentration in diesem Kapitel untersucht worden ist.

Zuerst wurde im Anschluss an die Arbeiten von Orndorff und White[1]) und Carrara[2]) die Gefrierpunktserniedrigung, welche Hydroperoxyd allein in wässeriger Lösung bewirkt, gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 11 enthalten. Der Gehalt der Lösung wurde durch Titration mittels Permanganatlösung bestimmt. Bei den Messungen wurde der gewöhnlich benutzte Platinrührer durch einen aus Glas ersetzt, um Zersetzung des Hydroperoxyds zu vermeiden. Eine Titration wurde vor und nach der Messung ausgeführt, und in den meisten Fällen war kein Unterschied in dem Titer nachzuweisen. Ähnliche Vorsichtsmassregeln wurden auch bei den Messungen der Lösungen, welche gleichzeitig Natronlauge enthielten, beobachtet. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 11.

Konzentration des Hydroperoxyds	Gefrierpunkts-erniedrigung		Molare Erniedrigung
1 - molar	1·938	1·948	1·943
$^1/_2$- „	0·975	0·958	1·933
$^1/_4$- „	0·475	0·485	1·920
		Mittel	1·932

Tabelle 12.

Konzentration der Natronlauge	Konzentration des Hydroperoxyds	Gefrierpunkts-erniedrigung		Berechnet für O_2'	Berechnet für O_4''
$\frac{n}{8}$	$\frac{m}{\infty}$	0·458°			
$\frac{n}{8}$	$\frac{7m}{8}$	1·785°	1·787°	1·784°	1·669°
$\frac{n}{8}$	m	2·028°	2·035°	2·027°	1·911°
$\frac{n}{8}$	$\frac{9m}{8}$	2·283°		2·267°	2·152°
n	$\frac{m}{\infty}$	3·493°	3·498°		
n	$\frac{m}{8}$	3·431°	3·440°		
n	$\frac{m}{4}$	3·380°	3·390°		

Die Ausschüttelversuche (S. 525) haben gezeigt, dass an je ein Mol Natriumhydroxyd anderthalb Mole Hydroperoxyd in Gegenwart von einem Überschuss des letzteren gebunden sind. Somit ist MO_2 die empirische

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 63 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 498 (1893). — Vergl. auch Tammann, Diese Zeitschr. **4**, 441 (1889) und **12**, 431 (1893).

Formel dieser sauren Salze, aber es war noch unentschieden, ob die Formel wirklich MO_2 oder etwa M_2O_4 ist, d. h. ob der Zerfall in Ionen der Gleichung:

$$MO_2 = M^{\cdot} + O_2', \quad \text{(I)}$$

oder der Gleichung:

$$M_2O_4 = 2M^{\cdot} + O_4'' \quad \text{(II)}$$

entspricht. Dies wird erst durch die Zahlen der Tabelle 12 entschieden, wo die berechneten Werte der Gefrierpunktserniedrigung für die beiden Fälle (I) und (II) angegeben sind. Zur Erläuterung der Berechnungsweise mag ein Beispiel dienen. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche $^1/_8$-norm. Natronlauge bewirkt, ist 0·458°; bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroperoxyd in molarer Konzentration ist $^3/_{16}$-molar die Konzentration des gebundenen und $^{13}/_{16}$-molar diejenige des freien Hydroperoxyds. Letzteres bewirkt daher eine Erniedrigung von $^{13}/_{16} \cdot 1{\cdot}932^0 = 1{\cdot}569^0$). Ist jetzt das Sauerstoffion einwertig, O_2' entsprechend, so bewirkt es eine Erniedrigung gleich derjenigen des Natriumions; das saure Salz NaO_2 bewirkt also eine Erniedrigung von 0·458°, und die gesamte Erniedrigung beträgt 1·569° + 0·458° (2·027°). Ist dagegen das Sauerstoffion zweiwertig, O_4'' entsprechend, so bewirkt es eine Erniedrigung gleich der Hälfte der durch das Natriumion bewirkten; das saure Salz würde also eine Erniedrigung von 0·229° + 0·114° (0·343°) verursachen, und die gesamte Erniedrigung würde 1·569° + 0·343° (1·912°) betragen.

Wie man sieht, stimmt der für das einwertige Ion berechnete Wert mit der Beobachtung überein, während der für das zweiwertige Ion berechnete Wert deutlich davon abweicht. Es ist daher, bei Gegenwart von überschüssigem Hydroperoxyd, das Ion O_2' aus dem Hydroxylion durch Anlagerung von Hydroperoxyd, eventuell unter Wasserabspaltung entstanden[1]).

Bei Gegenwart von Natronlauge im Überschuss scheint der Vorgang ein anderer zu sein. Falls die Bildung eines einwertigen Ions stattfände, so würde der Gefrierpunkt von normaler Natronlauge durch Addition von wenig Hydroperoxyd unverändert bleiben, während Bildung eines zweiwertigen Ions ein Steigen des Gefrierpunktes zur Folge haben würde. In der That ist, wie aus Tabelle 12 ersichtlich wird, ein Steigen beobachtet worden, aber bis jetzt fehlen noch genügende Anhaltspunkte, um sichere Schlüsse über solche stark alkalischen Lösungen zu ziehen. Wahrscheinlich enthalten sie das in O_2''-Ionen zerfallene Natriumsuperoxyd Na_2O_2.

[1]) Dieses Ion würde also z. B. aus RbO_2 entstehen nach der Gleichung: $RbO_2 = Rb^{\cdot} + O_2'$. Man hat demnach stets RbO_2 anstatt Rb_2O_4; KO_2 anstatt K_2O_4 und NaO_2 anstatt Na_2O_4 zu schreiben.

G. Löslichkeiten.

Durch die Leitfähigkeitsversuche (S. 529) ist bewiesen worden, dass das Kation an der Bildung der komplexen Sauerstoffionen nicht teilnimmt. Um dies noch auf andere Weise zu zeigen, wurden Versuche über die Löslichkeit von Kaliumchlorat in Kalilauge, auch bei Gegenwart von Hydroperoxyd, in Angriff genommen.

Ist einmal das Löslichkeitsprodukt von Kaliumchlorat durch Versuche festgestellt, so kann man, nach Nernst[1]), die Löslichkeit in Kalilauge berechnen, falls man die Konzentration des Kaliumions in der Kalilauge kennt. Mit anderen Worten kann die Löslichkeit von Kaliumchlorat in einer gegebenen Lösung zur Messung der Kaliumionenkonzentration derselben Lösung dienen. Misst man also die Löslichkeit, einmal in Kalilauge, das andere Mal in einer Hydroperoxyd enthaltenden Kalilauge derselben Kaliumkonzentration, so sollten, falls Kaliumion mit Hydroperoxyd keine Verbindung eingeht, die beiden Löslichkeiten gleich sein. Falls aber Kaliumion beim Zusammenbringen von Hydroperoxyd und Kalilauge verschwindet, so sollte im zweiten Fall die Löslichkeit grösser sein als im ersten. Der Versuch zeigte in der That eine Löslichkeit im zweiten Fall, welche der in reinem Wasser sehr nahe stand, woraus man auf ein fast totales Verschwinden des Kaliumions schliessen könnte. Allein hier ist der Einfluss von Hydroperoxyd als Lösungsmittel nicht in Betracht gezogen worden, und dass dieser Einfluss ein sehr grosser ist, zeigten Löslichkeitsbestimmungen in Hydroperoxydlösungen.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Hydroperoxyd auf Kaliumchlorat bei der Versuchstemperatur nicht reduzierend einwirkt, und dass dasselbe bei Gegenwart von Kaliumchlorat mittels Permanganatlösung sich quantitativ bestimmen lässt. Während der Bestimmung der Löslichkeit wurde die Lösung durch einen Luftstrom gerührt, da die durch die Zersetzung des Hydroperoxyds verursachte Sauerstoffentwickelung ein Arbeiten in geschlossenen Gefässen unbequem machte. Der Luftstrom wurde zuerst durch eine ähnlich zusammengesetzte Lösung wie die zu bestimmende geleitet, um durch Verdunsten verursachte Konzentrationsänderungen zu vermeiden. Zur Bestimmung der Löslichkeiten, welche sämtlich für die Temperatur von 25° gelten, wurde von ungesättigten sowohl wie von übersättigten Lösungen ausgegangen, und die beiden so erhaltenen Zahlen stimmten immer innerhalb ein Paar pro Mille des

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 372 (1889). Vergl. auch Jahn, Diese Zeitschr. **24**, 115 (1897).

gesamten Betrages miteinander überein. Die Analyse der Lösungen wurde so ausgeführt, dass das Kaliumchlorat mittels Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung zu Chlorkalium reduziert und nach Volhard[1]) mittels Silber- und Rhodanammonlösungen titriert wurde. Das Chlorsilber wurde jedesmal, vor dem Titrieren mit Rhodanammonlösung, abfiltriert[2]).

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 13 enthalten.

Tabelle 13.

Löslichkeit von $KClO_3$ (in Millimol pro Liter der Lösung).

1. In Wasser.

675.

2. In Kalilauge.

$^1/_8$-norm.	624
$^1/_4$- „	573

3. In $^1/_4$-norm. Kalilauge bei Gegenwart von H_2O_2.

Konzentration des H_2O_2 in Millimol pro Liter	Millimol $KClO_3$ pro Liter der Lösung
15	578
276	584
954	616
1073	673

4. In Hydroperoxydlösung.

1260	730
1310	737

Wie man aus der Tabelle sieht, ist der Faktor, welcher die Löslichkeit erhöht, viel bedeutender als derjenige, welcher eine Löslichkeitsverminderung verursachen konnte. Daher wäre es unberechtigt, aus diesen Zahlen Schlüsse über die Bildung komplexer, Kalium enthaltender Ionen zu ziehen.

Der Einfluss von Hydroperoxydzusatz auf die Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser bietet daher eine interessante Aufgabe zur Untersuchung dar, da die beobachtete Löslichkeitserhöhung die von Rothmund[3]) an Phenylthiokarbamid beobachteten übertrifft.

---

[1]) Lieb. Ann. **190**, 1, 24 (1877).

[2]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 205 (1894) Fussnote.

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). Diese Löslichkeitserhöhungen betragen höchstens 6% des gesamten Wertes, während die obige 10% leicht erreicht.

IV. Zusammenfassung.

Kurz zusammengefasst sind die wichtigsten Ergebnisse der obigen Untersuchungen folgende:

1. Die Säurefunktion des Hydroperoxyds ist auf physikalisch-chemischem Wege nachgewiesen worden.

2. Mit den Alkalihydroxyden bildet das Hydroperoxyd auch in Lösung Salze, welche merklich hydrolysiert sind. Die Hydrolyse kann aber durch überschüssiges Hydroperoxyd unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Durch Ausschüttelversuche wurde gezeigt, dass hierbei 1·5 Mol H_2O_2 auf ein Äquivalent Alkali auch in Lösung gebunden werden.

3. Für sämtliche Alkalimetalle ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Parallelismus in der Bildung dieser Salze nachgewiesen worden.

4. Die sauren Alkalisalze MO_2 des Hydroperoxyds bilden einwertige Sauerstoffionen von der Zusammensetzung O_2', eventuell Ionen, welche eine von dieser Zusammensetzung nur durch Hydratbildung verschiedene Formel besitzen.

5. Die Wanderung dieses sauren Superoxydanions, entgegen der positiven Stromrichtung, ist experimentell gezeigt, und die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions ist zu 48·5 gefunden worden.

6. Die Leitfähigkeit von Alkalisalzlösungen wird durch Hydroperoxydzusatz etwas herabgedrückt, aber nicht mehr als durch Zusatz anderer Nichtelektrolyte. Von einer Bildung komplexer, Alkalimetall enthaltender Ionen kann daher nicht die Rede sein.

7. Die Löslichkeit von Kaliumchlorat in Hydroperoxydlösung ist bedeutend grösser als in Wasser.

8. Die Gefrierpunktsmessungen in dem Gebiet, wo die Hydrolyse der Salze durch Alkaliüberschuss zurückgedrängt wird, machen eine Bildung von zweiwertigen Ionen O_2'' unter diesen Bedingungen wahrscheinlich, worüber weitere Versuche entscheiden müssen.

Obige Arbeit wurde im hiesigen physikalisch-chemischen Institut auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Bredig ausgeführt, dem ich für seine liebenswürdige Unterstützung während der Ausführung derselben hierdurch meinen wärmsten Dank aussprechen möchte. Ich ergreife auch an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge, ebenso dem Herrn Privatdozenten Dr. Luther meinen besten Dank auszusprechen.

Leipzig, Juli 1901.

Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen.

Von

A. Schükarew.

Die klasisschen Untersuchungen von W. Gibbs haben gezeigt, welche Bedeutung in der chemischen Thermodynamik jene Funktion spielt, die der berühmte Autor der thermodynamischen Studien mit dem Namen des chemischen Potentials oder Potential der chemischen Zusammensetzung eines Systems benannt hat. Bei der Ableitung des numerischen Wertes dieser Funktion hat sich aber Gibbs nur auf den Fall der verdünnten Lösungen beschränkt. Die vorliegende Schrift hat den Zweck, einen Versuch zu machen, bei gewissen Bedingungen den numerischen Wert des chemischen Potentials für alle Konzentrationen abzuleiten.

Nehmen wir an, dass das gegebene System nur aus zwei verschiedenen Bestandteilen gebildet ist, deren Veränderungen ausserhalb des Systems ganz unabhängig voneinander sind, dann muss die allgemeine thermodynamische Bedingung des inneren Gleichgewichts:

$$S\,dT - v\,dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0, \tag{1}$$

wo S Entropie, T absolute Temperatur, v und p Volum und Druck, m_1 und m_2 die Massen und μ_1, μ_2 die Potentiale der Bestandteile sind, zur Gleichung:

$$m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0 \tag{2}$$

führen.

Schreibt man das ausführlich, so bekommt man:

$$m_1 \frac{d\mu_1}{dm_1} dm_1 + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_1} dm_1 + m_1 \frac{d\mu_1}{dm_2} dm_2 + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_2} dm_2 = 0, \tag{3}$$

und da zwischen dm_1 und dm_2 keine bestimmte Beziehung stattfindet [hier wollen wir nur solche Systeme betrachten, deren Bestandteile nicht chemisch voneinander abhängig oder gebildet sind], so müssen:

$$\left.\begin{aligned} m_1 \frac{d\mu_1}{dm_1} + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_1} &= 0, \\ m_2 \frac{d\mu_2}{dm_2} + m_1 \frac{d\mu_1}{dm_2} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

oder:

$$\frac{m_1}{m_2}\frac{d\mu_1}{dm_1} + \frac{d\mu_2}{dm_1} = 0,$$
$$\frac{m_2}{m_1}\frac{d\mu_2}{dm_2} + \frac{d\mu_1}{dm_2} = 0. \tag{5}$$

Da aber nach bekannter Eigenschaft des dU — der Änderung der inneren Energie des Systems — als exakten Differentials:

$$\frac{d\mu_2}{dm_1} = \frac{d\mu_1}{dm_2}, \tag{6}$$

so muss:

$$\frac{m_1}{m_2}\frac{d\mu_1}{dm_1} = \frac{m_2}{m_1}\frac{d\mu_2}{dm_2}, \tag{7}$$

oder:

$$m_1^2\frac{d\mu_1}{dm_1} = m_2^2\frac{d\mu_2}{dm_2} = \text{konst.} = k, \tag{8}$$

woraus nach Integrierung:

$$\mu_1 = -\frac{k}{m_1} + \text{konst.}_1,$$
$$\mu_2 = -\frac{k}{m_2} + \text{konst.}_2. \tag{9}$$

Setzt man darin anstatt der Massen die Konzentrationen c_1 und c_2 und zieht die Integrationskonstante heraus, so bekommt man:

$$\mu_1 - \mu_{10} = k'\left(\frac{1}{c_{10}} - \frac{1}{c_1}\right),$$
$$\mu_2 - \mu_{20} = k'\left(\frac{1}{c_{20}} - \frac{1}{c_2}\right). \tag{10}$$

Dies ist der Ausdruck für die Arbeit des Einführens jedes Elementes oder der Einheit des Stoffes in das System im Falle, dass dieser Stoff mit dem Systeme keine chemische Verbindung eingeht, dass seine Änderung ganz ohne Sprung — nicht wie bei rein chemischen Verbindungen nach gewissen Zahlengesetzen — stattfinden kann. Da man solche Verbindungen, wie z. B. Salzlösungen und andere Lösungen, häufig mit dem Namen der unbestimmten Verbindungen bezeichnet, so scheint mir zweckmässig, den Ausdruck (10) ebenso mit dem Namen des unbestimmten Potentials zu belegen, zum Unterschiede von dem ähnlichen Ausdrucke des Potentials, der für den Fall, dass sich die Bestandteile des Systems chemisch verbinden, abgeleitet werden kann. Dieser letztere wird durch die logarithmische Formel von Gibbs dargestellt, und zwar nicht nur für das verdünnte, sondern auch konzentrierte System, wie von Gibbs selbst nachgewiesen wurde, und wie es leicht aus der Gleichung (3) durch Einsetzen einer festen Beziehung

zwischen dm_1 und dm_2, z. B. $dm_1 : dm_2 = n_1 : n_2$, abgeleitet werden kann. Man kann daher dieses Potential mit dem Namen bestimmtes Potential oder das Potential der bestimmten Zusammensetzung nennen.

Es ist leicht zu beweisen, dass beide Ausdrücke, der von Gibbs:

$$\mu_1 - \mu_{10} = -k \log \frac{c_1}{c_{10}}$$

und der angeführte:

$$\mu_1 - \mu_{10} = k\left(\frac{1}{c_{10}} - \frac{1}{c_1}\right)$$

im Falle, wenn c_{10} nicht weit von c_1 ist, zusammenfallen. In der That, zerlegt man den ersten Ausdruck in eine Reihe, und vernachlässigt man die Potenzen höher als Eins, so bekommt man:

$$\mu_1 - \mu_{10} = k \frac{c_1 - c_{10}}{c_1}.$$

Fügt man andererseits c_{10} als Konstante aus dem Ausdrucke (10) zur Konstante k hinzu, so bekommt man:

$$\mu_1 - \mu_1 = k' \frac{c_1 - c_{10}}{c_1},$$

also die identische Gleichung.

Die Formel (10) kann zu verschiedenen Zwecken dienen. Hier sollen einige ihrer Anwendungen näher studiert werden.

Verteilung des Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln.

Sind zwei Lösungsmittel gegeben, die miteinander nicht mischbar sind, und ein Stoff, der sich in beiden lösen kann, so verteilt sich bekanntlich dieser Stoff zwischen diesen Lösungsmitteln so, dass die Konzentrationen dieses Stoffes in beiden Phasen allgemein in wechselndem Verhältnis zu einander stehen[1]). Nach der Theorie von W. Gibbs muss zwischen zwei Phasen, welche einen gemeinschaftlichen Bestandteil haben, dann Gleichgewicht herrschen, wenn die chemischen Potentiale dieses Bestandteils in beiden Phasen gleich sind.

So ist: $\mu_1 = \mu_1'$.

Ist dieser Bestandteil mit den anderen Bestandteilen jeder der Phasen nicht chemisch verbunden, d. h. ist er in beiden nur gelöst im gewöhnlichen Sinne des Wortes, so müssen die Potentiale dieses Stoffes in beiden Phasen als unbestimmte gelten und daher durch die Formeln:

[1]) Die bekannte Berthelotsche Voraussetzung, dass dieses Verhältnis konstant bleibt, ist bekanntlich experimentell in vielen Fällen nicht gerechtfertigt.

$$\mu_1 = k\frac{c_1 - c_{10}}{c_{10}c_1} + \mu_{10},$$

$$\mu_1' = k'\frac{c_1' - c_{10}'}{c_{10}'c_1'} + \mu_{10}'$$

dargestellt werden. Folglich muss, nach Weglassen der Indizes, unter den Buchstaben:

$$\frac{k}{c_0}\,\frac{c - c_0}{c} + \mu_0 = \frac{k'}{c_0'}\,\frac{c' - c_0'}{c'} + \mu_0' \tag{11}$$

sein.

Nimmt man für c_0 und c_0' ein solches Paar der Konzentrationen, für welche $\mu_0 = \mu_0'$, so ist:

$$\frac{k}{c_0}\,\frac{c - c_0}{c} = \frac{k'}{c_0'}\,\frac{c' - c_0'}{c'}$$

oder:

$$\frac{(c - c_0)c'}{(c' - c_0')c} = \frac{k'c_0}{c_0'k} = \text{konst.}, \tag{12}$$

da c_0 und c_0' immer als konstant betrachtet werden können. Um die Bedingung $\mu_0 = \mu_0'$ zu erfüllen, kann man für c_0' und c_0 ein beliebiges Paar der Konzentrationen in zwei koëxistierenden Phasen nehmen, dann müssen die anderen koëxistierenden Konzentrationen des Stoffes der Gleichung (12) entsprechen. Man kann aber für c_0 und c_0' ein besonderes Paar der Konzentrationen finden, für welche man im voraus $\mu_0 = \mu_0'$ setzen kann. Da bekanntlich zwei Phasen, welche getrennt mit der dritten, z. B. der Phase des reinen Körpers, in Gleichgewicht stehen, miteinander in Gleichgewicht sind, so kann man für c_0 und c_0' die Konzentrationen a und a' der gesättigten Phasen nehmen, welche beide getrennt mit dem zu lösenden Körper in Gleichgewicht sind. Dann nimmt die Gleichung (12) die Form:

$$\frac{(c - a)c'}{(c' - a')c} = \frac{k'a}{ka'} = \text{konst. an.} \tag{13}$$

Die nachfolgenden Tabellen, deren experimentelle Daten aus den Arbeiten von verschiedenen Autoren entnommen sind, zeigen die Anwendbarkeit der letzten zwei Gleichungen in verschiedenen Fällen der Verteilung.

Tabelle 1. Die Verteilung[1]) des Jods zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff. c bezieht sich auf die Schicht CS_2, c' auf die Wasserschicht. Die Konstante ist nach der Formel (13) berechnet; a, die Löslichkeit des

[1]) Diese und andere Jod- und Bromverteilungen sind den Arbeiten von Jakowkin, Diese Zeitschr. **21**, **19** (1896) entnommen.

Jods in CS_2, ist $= 230$ g pro Liter, a' die in Wasser ist $= 0{\cdot}3387$ g pro Liter. Die Temperatur der Versuche ist gleich 25°; als Einheit ist das Liter genommen.

Tabelle 1.

c	c'	Konst.
167·6	0·2571	0·00173
140·2	0·2195	0·00174
122·0	0·1947	0·00176
108·3	0·1743	0·00175
98·27	0·1605	0·00178
73·23	0·1229	0·00179
65·81	0·1104	0·00177
55·29	0·0939	0·00178
30·36	0·0518	0·00175

Tabelle 2. Die Verteilung des Jods zwischen Wasser und Bromoform. c bezieht sich auf Bromoform, c' auf Wasser; $a = 189{\cdot}55$ g pro Liter, $a' = 0{\cdot}3387$ g pro Liter, $t = 25°$.

Tabelle 2.

c	c'	Konst.
144·36	0·2736	0·00235
85·11	0·1752	0·00235
49·93	0·1084	0·00235
32·65	0·0757	0·00247
22·19	0·0517	0·00241

Tabelle 3. Die Verteilung des Jods zwischen Wasser und CCl_4; c bezieht sich auf CCl_4, c' auf Wasser; $a = 30{\cdot}33$ g pro Liter, $a' = 0{\cdot}3387$ g pro Liter, $t = 25°$.

Tabelle 3.

c	c'	Konst.
25·61	0·2913	0·0126
16·54	0·1934	0·0124
10·88	0·1276	0·0121
6·966	0·0818	0·0120
4·412	0·0516	0 0118

Tabellen 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 11. Die Verteilung des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und wässerigen KJ-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen. c bezieht sich auf die CS_2-Schicht, c' auf die KJ-Lösung. Für c_0 und c_0' sind nicht die Löslichkeiten des Jods in diesen Lösungsmitteln, sondern das willkürliche Paar der durch Verteilung balancierten Konzentrationen genommen. Die Temperatur ist bei jeder Tabelle bezeichnet. Die Konstante ist nach der Formel (12) berechnet.

Tabelle 4.

8 g KJ pro Liter. $t = 20^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 109{\cdot}9$	$c_0' = 4{\cdot}766$	
71·25	3·676	0·0793
61·44	3·290	0·0763
35·42	2·150	0·0749
23·93	1·516	0·0748
16·75	1·166	0·0781
13·03	0·9314	0·0783
9·017	0·6466	0·0821
5·817	0·4122	0·0735
4·974	0·3569	0·0740
1·893	0·1338	0·0722

Tabelle 5.

40 g KJ pro Liter. $t = 20^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 57{\cdot}38$	$c_0' = 14{\cdot}91$	
42·63	11·99	0·369
22·98	6·992	0·344
18·23	5·681	0·334
12·58	4·021	0·342
9·688	3·096	0·335
6·043	2·048	0·351
6·044	2·028	0·347
4·855	1·638	0·346
3·706	1·258	0·347
2·258	0·7868	0·353
1·269	0·4595	0·365

Tabelle 6.

1 Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 126{\cdot}8$	$c_0' = 128{\cdot}65$	
91·78	101·8	1·468
59·69	70·72	1·394
43·39	53·04	1·369
22·20	27·84	1·307
11·38	14·30	1·288
6·433	8·165	1·323
2·821	3·587	1·280

Tabelle 7.

$^1/_2$ Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 138{\cdot}0$	$c_0' = 56{\cdot}09$	
89·52	42·09	0·650
66·35	33·86	0·668
47·94	25·60	0·645
42·49	23·17	0·643
33·56	18·88	0·643
23·81	13·98	0·648
14·55	8·623	0·627
4·585	2·777	0·616
4·496	2·711	0·628
1·745	1·060	0·612

Tabelle 8.

$^1/_4$ Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 156{\cdot}9$	$c_0' = 27{\cdot}56$	
114·2	22·92	0·332
72·05	16·71	0·319
55·08	13·55	0·314
43·05	10·99	0·308
29·25	7·978	0·312
19·16	5·401	0·308
17·88	5·095	0·316
11·97	3·495	0·309
7·718	2·303	0·309
2·955	0·8967	0·308

Tabelle 9.

$^1/_8$ Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 182{\cdot}1$	$c_0' = 14{\cdot}40$	
114·8	11·21	0·163
82·48	9·035	0·161
46·73	5·875	0·158
29·66	4·052	0·159
13·70	2·016	0·158
5·749	0·8813	0·158

Es ist leicht zu sehen, dass die Anwendbarkeit der Gleichung (13) in den Fällen der Verteilung des Jods zwischen Wasser und ver-

Tabelle 10.

$^1/_{16}$ Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 166\cdot2$	$c_0' = 6\cdot980$	
87·61	4·707	0·0780
51·99	3·231	0·0795
40·55	2·674	0·0808
33·61	2·249	0·0788
19·75	1·423	0·0798
11·14	0·8408	0·0801

Tabelle 11.

$^1/_{32}$ Mol KJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 167\cdot3$	$c_0' = 3\cdot581$	
126·4	3·061	0·0415
92·71	2·532	0·0415
75·79	2·298	0·0411
51·91	1·666	0·0414
32·33	1·145	0·0420
19·68	0·7293	0·0410

schiedenen organischen Lösungsmitteln sehr vollkommen ist. Die Gleichung (12) stellt ebenso gut auch die Fälle der Verteilung des Jods zwischen CS_2 und wässerigen KJ-Lösungen dar, obgleich man bei den starken Konzentrationen des KJ merkliche Abweichungen hat. Es ist wahrscheinlich, dass die Ursache dieser Abweichungen in den Versuchen mit den starken KJ-Lösungen selbst liegt. In der That bleibt die Konzentration des KJ, welche man in der ganzen Reihe als konstant betrachten muss, in den Fällen nicht genügend konstant, wenn in die Lösung eine Jodmenge von z. B. 120 g pro Liter, d. h. fast 13 % eintritt.

Die Tabellen 12, 13, 14, 15, 16 und 17 illustrieren die Anwendbarkeit derselben Formel in Fällen der Verteilung des Jods zwischen CS_2 (c) und wässerigen Lösungen (c') von LiJ, NaJ, KJ.

Tabelle 12.

44 g LiJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 166\cdot4$	$c_0' = 38\cdot09$	
84·94	24·61	0·401
56·80	18·49	0·417
39·20	13·67	0·416

Tabelle 13.

14·07 g LiJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 81\cdot22$	$c_0' = 8\cdot346$	
51·89	5·547	0·141
24·74	2·899	0·131
19·51	2·442	0·140
11·63	1·497	0·137

Tabelle 14.

48·54 g NaJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 157\cdot2$	$c_0' = 36\cdot12$	
81·47	24·12	0·424
56·40	17·85	0·430
38·61	12·84	0·389

Tabelle 15.

16·18 g NaJ pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 91\cdot84$	$c_0' = 7\cdot633$	
61·56	6·253	0·133
33·83	3·882	0·135
17·36	2·106	0·132
11·07	1·400	0·134

Tabelle 16.

$^1/_4$ Mol *HJ* pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 143{\cdot}5$	$c_0' = 27{\cdot}55$	
54·59	14·59	0·352
21·35	6·623	0·348
7·380	2·486	0·351
3·057	1·039	0·346

Tabelle 17.

$^1/_8$ Mol *HJ* pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 110{\cdot}0$	$c_0' = 11{\cdot}45$	
39·19	5·461	0·171
21·31	3·189	0·167
10·31	1·641	0·172
4·76	0·774	0·167

Tabelle 18. Die Verteilung des Broms zwischen CS_2 (c) und wässeriger *KBr*-Lösung.

Tabelle 18.

1 Mol *KBr* pro Liter. $t = 25^0$

c	c'	Konst.
$c_0 = 325{\cdot}26$	$c_0' = 104{\cdot}46$	
173·3	71·68	0·588
140·8	60·23	0·567
124·0	54·89	0·587
85·10	41·00	0·591
51·54	26·42	0·581
41·47	21·48	0·573
36·16	19·17	0·575
25·04	13·48	0·572
14·74	8·135	0·580
8·868	4·972	0·573

Dieser Fall und analoge Fälle der Verteilung des Broms zwischen $CHBr_3$, CCl_4 und Wasser lassen eine andere Prüfung der Gleichung (13) zu. Hat man zwei Werte von c und c', z. B. cc_1 und $c'c_1'$, so muss:

$$\frac{(c-a)c'}{(c'-a')c} = \frac{(c_1-a)c_1'}{(c_1'-a')c_1},$$

sein, woraus man a berechnen kann. Da Brom mit CS_2, $CHBr_3$ und CCl_3 in beliebigen Mengen mischbar ist oder, wie man sagt, in diesen Stoffen unbegrenzt löslich ist, so kann man mit solchen Berechnungen die alte Frage entscheiden, was als Löslichkeit für diejenigen Stoffe zu gelten hat, die sich mit dem gegebenen Lösungsmittel in allen Verhältnissen mischen. Man nimmt den Fall $Br + CHBr_3 : Br + H_2O$ an:

$$\left.\begin{matrix} c = 373{\cdot}6 & c' = 5{\cdot}424 \\ c_1 = 264{\cdot}7 & c_1' = 3{\cdot}838 \end{matrix}\right\} a' = 34{\cdot}0 \qquad a = 2318 \text{ g per Liter}$$

$$\left.\begin{matrix} c = 373{\cdot}6 & c' = 5{\cdot}424 \\ c_1 = 23{\cdot}62 & c_1' = 0{\cdot}366 \end{matrix}\right\} a' = 34{\cdot}0 \qquad a = 3703 \text{ g pro Liter}$$

und im Falle $Br + Cl_4 : Br + H_2O$:

$$\left.\begin{matrix} c = 545{\cdot}2 & c' = 14{\cdot}42 \\ c_1 = 93{\cdot}84 & c_1' = 3{\cdot}216 \end{matrix}\right\} a' = 34{\cdot}0 \qquad a = 2830 \text{ g pro Liter}$$

woraus als Mittel folgt $a = 2950$; das Gewicht von einem Liter reinen Broms bei 25° ist annähernd gleich 3000; also muss man als Löslichkeit des Broms in $CHBr_3$, CCl_4 und ebenso in CS_2 die Konzentration des reinen Broms annehmen. Dieselbe Regel muss auch bei anderen Fällen der unbegrenzten Löslichkeit Verwendung finden.

Die nachfolgenden Tabellen illustrieren die Anwendbarkeit der Gleichung (12) in den Fällen, wenn eine der koëxistierenden Phasen fest ist.

Tabelle 19. Die Verteilung[1]) des Äthers zwischen Wasser (c) und Kautschuk (c'); $T = 21{\cdot}5^0$; Einheit des Volums = 100 ccm.

Tabelle 19.

c	c'	Konst.
$c_0 = 9{\cdot}18$	$c_0' = 49{\cdot}18$	
7·93	38·09	2·92
7·40	35·09	3·21
6·99	31·43	2·97
6·37	28·82	3·34
5·66	24·49	3·30
5·07	20·12	2·95
4·26	16·14	3·02
2·34	7·96	3·02
1·24	3·85	2·91

Tabelle 20. Die Verteilung[2]) des β-Naphtols zwischen Wasser (c) und Naphtalin (c') (isomorphe Mischung); Einheit des Volums ist 1 ccm für die flüssige Phase und 1 g für die feste.

Tabelle 20.

c	c'	Konst.
$c_0 = 0{\cdot}000686$	$c_0' = 0{\cdot}707$	
0·000631	0·585	43·1
0·000573	0·466	39·2
0·000497	0·346	37·5
0·000381	0·227	39·0
0·000216	0·115	43·6
0·000113	0·055	44·1

Tabelle 21. Die Verteilung[3]) des KCl zwischen Wasser (c) und $SiO_2.5H_2O$ (c').

[1]) Küster, Diese Zeitschr. **13**, 453 (1894).
[2]) Küster, Diese Zeitschr. **17**, 364 (1895).
[3]) Schmidt, Diese Zeitschr. **15**, 56 (1894).

Tabelle 21.

c	c'	Konst.
$c_0 = 0{\cdot}6012$	$c_0' = 0{\cdot}9827$	
0·4470	0·7457	1·77
0·2775	0·4653	1·71
0·2274	0·3757	1·66
0·1898	0·3353	1·83
0·1567	0·2864	1·91

Tabelle 22. Die Verteilung[1]) des Methylengrüns zwischen Wasser (c) und Séide (c').

Tabelle 22.

c	c'	Konst.
$c_0 = 0{\cdot}0527$	$c_0' = 0{\cdot}0605$	
0·0363	0·0416	43·9
0·0325	0·0111	43·1
0·0312	0·0097	45·1

Zeitlicher Verlauf des Lösungsprozesses.

Es ist bekannt, dass die Thermodynamik keine bestimmte Regel hat, um von den Gleichungen des Gleichgewichtszustandes zu den des zeitlichen Prozesses überzugehen. Man kann das nur bei gewissen Voraussetzungen thun.

Ist v die Geschwindigkeit (in dynamischem Sinne), mit der die Einheit der Konzentration des zu lösenden Stoffes aus der Phase oder in die Phase tritt, dann muss die elementare Veränderung der Konzentration dieser Phase als:

$$\frac{dc}{dt} = kvc \tag{14}$$

dargestellt werden. Nimmt man an, dass v direkt proportional dem Unterschiede der Potentiale dieses Stoffes in beiden Phasen ist, so ist:

$$v = k'(\mu - \mu') \tag{15}$$

$$v = k'\left[k''\left(\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c}\right) + \mu_0 - \mu'\right].$$

Ist die zweite Phase die des reinen Körpers, so ist bei $c_0 = a$, der Löslichkeit dieses Stoffes in der ersten Phase:

$$\mu_0 = \mu'$$

und:

$$v = k'''\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c}\right), \tag{16}$$

[1]) Schmidt, Diese Zeitschr. **15**, 56 (1894).

woraus:
$$\frac{dc}{dt} = k' \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c}\right) c = k' \left(\frac{c}{a} - 1\right),$$

oder, da $a =$ konst.:
$$\frac{dc}{dt} = K(c - a), \tag{17}$$

und nach Integrierung:
$$\frac{\log(a - c_0) - \log(a - c)}{t - t_0} = \text{konst.}$$

Nimmt man $c_0 = 0 \cdot$, so ist:
$$\frac{\log a - \log(a - c)}{t - t_0} = \text{konst.} \tag{18}$$

Die Gleichung (17) in etwas allgemeinerer Form wurde von mir[1]) im Jahre 1896 zur Grundlage für die Verteilungserscheinungen genommen. Fast gleichzeitig ist sie unabhängig von mir, von Noyes und Whitney[2]) experimental nachgewiesen worden.

Die nachfolgenden zwei Tabellen stellen die Prüfung der Gleichung (18) mit den Lösungsvorgängen des Steinsalzes und des glasartigen Rohrzuckers dar. Das Steinsalz war in gleiche Prismen zerlegt, von welchen jedes in 25 ccm der bestimmten *NaCl*-Lösung 0·5′ bis 1′ lang getaucht wurde. Um Vermischung des Lösungsmittels zu erielen, wurde das Gefäss mit diesem mittels eines kleinen Dynamomotors in Rotation gebracht, das Stück des Steinsalzes aber unbewegt festgehalten. Die Änderungen der Konzentration des Steinsalzes wurden mittels Bestimmungen des spezifischen Gewichts ausgeführt. Die Versuche mit dem Rohrzucker wurden nach derselben Methode durchgeführt nur mit dem Unterschiede, dass die zu lösenden Stücke des Zuckers durch Eingiessen des vorsichtig geschmolzenen (Temperatur nicht höher als 160°) Zuckers in eine eiserne Form bereitet waren.

Tabelle 23. $t = 20°$

c_0	c	t	Konst.
$a = 0·3180$			
0·1590	0·1813	1′	0·0656
0·1193	0·1465	1′	0·0639
0·0795	0·1132	1′	0·0661
0·0397	0·0596	0·5′	0·0644
0·0000	0·0243	0·5′	0·0690

---

[1]) Siehe Berichte der Russischen Chemischen Gesellschaft 1896.

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 689 (1897).

Tabelle 24.

c_0	c	t	a	Konst.
0	0·0458	2′	—	0·0176
0	0·0846	4′	—	0·0171
0·108	0·1452	2′	0·604	0·0178
0·108	0·1775	4′	0·605	0·0173
0·212	0·2402	2′	0·561	0·0173
0·212	0·2642	4′	0·545	0·0166
0·326	0·3460	2′	0·598	0·0178
0·326	0·3612	4′	0·553	0·0162
			Mittel 0·587	

In der Tabelle 24 ist der Wert von a angeführt. Dieser Wert ist nicht experimentell bestimmt worden, sondern aus zwei einzelnen Geschwindigkeitsbestimmungen berechnet worden nach der Formel:

$$\log \frac{a - c_0}{a - c} = k = \log \frac{a - c'_0}{a - c'},$$

woraus:

$$a = \frac{cc'_0 - c'c_0}{(c - c_0) - (c' - c'_0)}.$$

Der so berechnete Wert von a wurde zur Berechnung der Konstanten genommen. Es ist leicht zu sehen, dass dieser Wert des a nicht mit der Löslichkeit stimmt, die man direkt durch Einbringen des Rohrzuckers ins Wasser beobachtet, und die annähernd gleich 0·89 ist. Diese Verschiedenheit ist leicht verständlich. In der That krystallisiert der geschmolzene glasartige Rohrzucker vollständig aus, also kann diese Modifikation mit dem krystallinischen Zucker nicht im Gleichgewicht stehen; infolgedessen kann sie mit diesem keine gemeinsame koëxistierende Phase haben[1]). Die Löslichkeit des glasartigen Rohrzuckers muss einen anderen Wert haben als die des gewöhnlichen, obgleich diese experimentell nicht bestimmbar ist.

Diffusion.

Geschieht der Übergang eines Körpers nicht aus der Phase des reinen Stoffes in seine Lösung, sondern von einer Lösung in eine andere, so nimmt die Gleichung der Geschwindigkeit die Gestalt an:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k}{a}(c - a) - \frac{k'}{a'}(c' - a'), \tag{19}$$

da man die Geschwindigkeit dieses Prozesses als die Differenz der Lösungsgeschwindigkeiten betrachten kann. Sind nicht zwei verschiedene Phasen, sondern nur zwei Schichten einer Phase gegeben, so muss

[1]) Vergl. Bruner, Diese Zeitschr. **23**, **542** (1897).

$k = k'$, $a = a$ und:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k}{a}(c - c') \text{ sein.} \tag{20}$$

Verändert sich die Konzentration der Schichten mit deren Abstand λ vom Boden kontinuierlich, so muss:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k}{a}\frac{dc}{d\lambda} \tag{21}$$

sein. Das ist die bekannte Differentialgleichung eines Diffusionsprozesses. Bemerkenswert ist hier nur die Beziehung, welche zwischen der Diffusionskonstante einerseits und der Konstante der Lösungsgeschwindigkeit und daher der Verteilung und der Löslichkeit andererseits eingestellt werden kann.

Wie man leicht aus den vorgeführten Tabellen 7—11 sehen kann, verändert sich die Verteilungskonstante des Jods für verschiedene *KJ*-Lösungen annähernd proportional der Konzentration des *KJ*. Andererseits verändert sich die Löslichkeit des *J* in verschiedenen *KJ*-Lösungen, wie es Noyes und Leidenstricher[1]) gezeigt haben, ebenso proportional der Konzentration des *KJ*. Man muss daraus erwarten, dass die Diffusionskonstante des Jods für verschiedene *KJ*-Lösungen annähernd konstant bleiben muss.

Die nachfolgende kleine Untersuchung, die nach der Methode von Stefan und Scheffer[2]) ausgeführt ist, illustriert diese Regel. Die Temperatur der Diffusion hielt ich mit einem besonderen Thermostaten streng auf 25°. Die nachfolgenden Tabellen umfassen die Ergebnisse der Untersuchung; die Diffusionskonstante ist bei jeder Tabelle links unten geschrieben, sie ist nach der Formel:

$$k' = \frac{h}{2\sqrt{kT}}$$

berechnet, wo k' eine Hilfskonstante, h die Höhe der Schicht in Zentimetern, T die Zeit in Stunden sind; unter Nr. sind die Nummern der Schichten vom Boden an gezählt angegeben.

Tabelle 25.

$^1/_2$ Mol *KJ* pro Liter. 44 Stunden.

Nr.	c	$h^2:4$	k'
4	446	0·3956	0·224
3	310		0·203
2	159		0·229
1	85·6		0·216
$k = 1·13$			0·218

Tabelle 26.

$^1/_2$ Mol *KJ* pro Liter. 42·5 Stunden.

Nr.	c	$h^2:4$	k'
4	450	0·3956	0·226
3	310		0·203
2	154		0·225
1	81·4		0·216
$k = 1·18$			0·217

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 359 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 390 (1888).

Tabelle 27.

$^1/_4$ Mol KJ pro Liter. 48 Stunden.

Nr.	c	$h^2:4$	k'
4	433·5	0·3956	0·215
3	309·6		0·201
2	164·0		0·222
1	92·9		0·206
$k = 1·10$			0·211

Tabelle 28.

$^1/_4$ Mol KJ pro Liter. 48 Stunden.

Nr.	c	$h^2:4$	k'
4	435·5	0·3956	0·214
3	311·6		0·207
2	165·6		0·220
1	87·0		0·210
$k = 1·10$			0·213

Tabelle 29.

$^1/_{16}$ Mol KJ pro Liter. 48 Stunden.

Nr.	c	$h^2:4$	k'
4	434	0·3700	0·216
3	314		0·212
2	168		0·217
1	84		0·213
$k = 1·10$			0·215

Die Phase der zerstreuten Energie für die unbestimmten Verbindungen.

Wie bei den rein chemischen Verbindungen ein Fall des umkehrbaren Gleichgewichts stattfindet, bei dem die Energie des Systems einen maximalen Wert hat, so kann man erwarten, dass ein ebensolcher Fall auch bei den unbestimmten Verbindungen Platz haben muss. Ein solcher ist das Sättigungsgleichgewicht, wenn ein oder mehrere Bestandteile einer komplizierten Lösung umkehrbar sind, also die Lösung sättigen. Man bezeichnet gewöhnlich diese Fälle mit dem Namen der gegenseitigen Löslichkeitsverminderung.

Die allgemeine Gleichung der Phase der zerstreuten Energie ist bekanntlich: $\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 \cdots = 0.$ (22)
Die Einführung von Bedingungen, welche dem gegebenen System gemäss die möglichen Variationen seiner Bestandteile regulieren, ist bekanntlich bei den chemischen Systemen sehr einfach: man setzt dm_1, dm_2, dm_3 den chemischen Äquivalenten proportional an. Bei den unbestimmten Verbindungen kann man das analog thun.

Ist z. B. das gegebene System nur mit einer Masse m_1 gesättigt, dann bleiben als mögliche Variationen nur die, bei denen $\frac{c_1}{c_2}$ und $\frac{c_1}{c_3}$ konstant bleiben. Man kann daraus folgern, dass:

$$dm_1 : dm_2 : dm_3 = c_1 : c_2 : c_3$$

ist und: $$\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2 + \mu_3 c_3 = 0. \quad (23)$$

Dasselbe Resultat kann man mittels anderen, nicht so kurzen, aber vielleicht deutlicheren Betrachtungen gewinnen. Da die Gleichung (22) dem bekannten Satz von Lagrange vollkommen analog, wenn

nicht identisch ist, so kann man in diese die Bedingungsgleichungen nach bekannter Methode dieses Gelehrten, nach der Methode der unbestimmten Multiplikatoren, einführen.

Sind $L = \frac{c_1}{c_2}$ und $N = \frac{c_1}{c_3}$ diese Bedingungsgleichungen, dann muss:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 + \lambda dL + \nu dN = 0, \tag{24}$$

$$dL = \frac{1}{c_2} dc_1 - \frac{c_1}{c_2^2} dc_2; \quad dN_2 = \frac{1}{c_3} dc_1 - \frac{c_1}{c_3^2} dc_3,$$

und nach Einstellung dieser Beziehungen in die Gleichung (24) und Gleichstellung jeder Reihe der einzelnen unabhängigen Differentialen gleich 0 bekommt man:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 + \lambda \frac{1}{c_2} + \nu \frac{1}{c_3} &= 0, \\ \mu_2 - \lambda \frac{c_1}{c_2^2} &= 0, \\ \mu_3 - \nu \frac{c_1}{c_3^2} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Nach Elimination von λ und ν bekommt man:

$$\mu_1 + \mu_2 \frac{c_2}{c_1} + \mu_3 \frac{c_3}{c_1} = 0, \tag{26}$$

oder:

$$\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2 + \mu_3 c_3 = 0. \tag{27}$$

In diese Gleichung kann man nicht direkt die Werte von μ_1, μ_2, μ_3 nach der Formel (10) einsetzen, da diese letzte nur für zwei Bestandteile gültig ist. Man kann aber analoge Ausdrücke für μ_1 und μ_3 nach folgenden Betrachtungen bekommen.

Man schreibt die Gleichung (4) für die Bestandteile:

$$\left.\begin{aligned} m_1 \frac{d\mu_1}{dm_1} + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_1} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_1} &= 0, \\ m_1 \frac{d\mu_1}{dm_2} + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_2} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_2} &= 0, \\ m_1 \frac{d\mu_1}{dm_3} + m_2 \frac{d\mu_2}{dm_3} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_3} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Ist das Gemisch mit dem Bestandteil m_1 gesättigt, so muss μ_1 konstant bleiben, und es vereinfacht sich das System der Gleichungen zu:

$$\left.\begin{aligned} m_2 \frac{d\mu_2}{dm_1} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_1} &= 0, \\ m_2 \frac{d\mu_2}{dm_2} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_2} &= 0, \\ m_2 \frac{d\mu_2}{dm_3} + m_3 \frac{d\mu_3}{dm_3} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Da, wie gezeigt wurde:

$$\frac{d\mu_3}{dm_2} = \frac{d\mu_2}{dm_3}$$

ist, so muss:

$$\frac{m_2}{m_3}\frac{d\mu_2}{dm_2} = \frac{m_3}{m_2}\frac{d\mu_3}{dm_3}, \tag{30}$$

$$m_2^2 \frac{d\mu_2}{dm_2} = m_3^2 \frac{d\mu_3}{dm_3} = k \tag{31}$$

sein, woraus:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= -\frac{k}{c_2} = \text{konst.}_2, \\ \mu_3 &= -\frac{k}{c_2} = \text{konst.}_3. \end{aligned} \tag{32}$$

Stellt man diese Werte von μ_2 und μ_3 in die Gleichung (27) ein, und setzt man:

$$\mu_1 = \text{konstant},$$

so bekommt man:

$$\text{konst.}_1 c_1 + \text{konst.}_2 c_2 + \text{konst.}_3 c_3 = 2k. \tag{33}$$

Da c_3, die Konzentration des Wassers, wie man es weiter sehen wird, in einer Reihe der Sättigungsfälle fast konstant bleibt, so kann man die letzte Gleichung als:

$$\text{konst.}_1 c_1 + \text{konst.}_2 c_2 = 2k - \text{konst.}_3 c_3 = \text{konst.} = K,$$

ebenso:

$$\text{konst.}_1 c_{10} + \text{konst.}_2 c_2 = K \tag{34}$$

schreiben, woraus:

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{20} - c_2} = \frac{\text{konst.}_2}{\text{konst.}_1} = K. \tag{35}$$

Die nachfolgenden Tabellen geben die Prüfung dieser Formel in verschiedenen Fällen der Löslichkeitsbeeinflussung an. Die Bestimmungen wurden genau nach der Methode von Bodländer[1]) gemacht, d. h., ich setzte zu der gesättigten Lösung eines Salzes die wechselnde Menge eines anderen Salzes hinzu, das mit dem ersten eine gemeinsame Basis oder Säure hatte. Die Temperatur war die des Zimmers; als Einheit des Volums ist 1 ccm genommen. Das Salz, welches die Lösung sättigt, ist mit * notiert. Alle Salze wurden vorher umkrystallisiert. Die Bestimmungen der Konzentrationen wurden mittels Titration eines Salzes und Abdämpfen des Wassers ausgeführt.

(Siehe die Tabellen 30—38.)

Also kann man die Gleichung (35) als Annäherungsausdruck der Löslichkeitsbeeinflussung annehmen und sie als einen besonderen Fall des Löslichkeitsgleichgewichts betrachten.

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 358 (1891).

Tabelle 30. $KBr + KNO_3 + H_2O$. $t = 19^\circ$

$c_1 = KBr$	$^*c_2 = KNO_3$	$c_3 = H_2O$	K (35)
$c_{10} = 0{\cdot}505$	$c_{20} = 0{\cdot}139$	0·778	
0·326	0·175	0·818	5·0
0·202	0·193	0·856	5·7
0·146	0·208	0·869	5·2
0·107	0·225	0·872	4·6
0·080	0·237	0·873	4·3

Tabelle 31. $KBr + K_2CrO_4 + H_2O$. $t = 19^\circ$

$c_1 = KBr$	$^*c_2 = K_2CrO_4$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0{\cdot}065$	$c_{20} = 0{\cdot}507$	0·831	
0·126	0·471	0·821	1·69
0·198	0·406	0·819	1·33
0·259	0·348	0·815	1·22
0·320	0·307	0·806	1·27
*			
$c_{20} = 0{\cdot}417$	$c_{20} = 0{\cdot}203$	0·805	
0·428	0·187	0·807	0·68
0·450	0·150	0·810	0·62
0·474	0·113	0·814	0·68
0·480	0·100	0·816	0·61

Tabelle 32. $KCl + K_2CrO_4 + H_2O$. $t = 19^\circ$

$c_1 = KCl$	$^*c_2 = K_2CrO_4$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0{\cdot}061$	$c_{20} = 0{\cdot}480$	0·828	
0·081	0·447	0·834	0·61
0 146	0.365	0·829	0·73
0·187	0·319	0·826	0·78
0·196	0·293	0·830	0·72
*			
$c_{10} = 0{\cdot}211$	$c_{20} = 0{\cdot}249$	0·835	
0·230	0·181	0·848	0·29
0·270	0·081	0·862	0·35
0·276	0·064	0·864	0·35

Tabelle 33. $KCl + NH_4Cl + H_2O$. $t = 19^\circ$

$^*c_1 = KCl$	$c_2 = NH_4Cl$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0{\cdot}266$	$c_{20} = 0{\cdot}0405$	0·853	
0·240	0·0729	0·841	0·80
0·229	0·0881	0·836	0·78
0·188	0·139	0·816	0·79
0·242	0·0686	0·844	0·85
	*		
$c_{10} = 0{\cdot}115$	$c_{20} = 0{\cdot}239$	0·773	
0·089	0·251	0·776	2·36
0·059	0·263	0·781	2·33
0·038	0·273	0·782	2·26
0·024	0·280	0·784	2·22

Tabelle 34. $KCl = NaCl + H_2O$. $t = 19°$

$*c_1 = KCl$	$c_2 = NaCl$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0·276$	$c_{20} = 0·0274$	0·875	
0·248	0·0647	0·872	0·75
0·227	0·0940	0·871	0·72
0·159	0·193	0·861	0·70
0·126	0·255	0·852	0·66

Tabelle 35. $KNO_3 + K_2C_2O_4 2H_2O + H_2O$. $t = 19°$

$*c_1 = CNO_3$	$c_2 = K_2C_2O_4$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0·230$	$c_{20} = 0·0600$	0·887	
0·224	0·0793	0·880	0·32
0·218	0·0902	0·880	0·40
0·192	0·147	0·870	0·43
0·174	0·182	0·865	0·46

Tabelle 36. $KCl + KHCO_3 + H_2O$. $t = 19°$

$c_1 = KCl$	$*c_2 = KHCO_3$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0·197$	$c_{20} = 0·152$	0·857	
0·151	0·181	0·862	1·48
0·124	0·196	0·870	1·66
0·0803	0·227	0·876	1·56
0·0432	0·258	0·877	1·45

Tabelle 37. $KBr + KNO_3 + H_2O$. $t = 19°$

$c_1 = KBr$	$*c_2 = KNO_3$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0·396$	$c_{20} = 0·153$	0·809	
0·215	0·193	0·852	4·52
0·174	0·200	0·862	4·72
0·113	0·220	0·873	4·22
0·0865	0·235	0·874	3·80
0·0635	0·234	0·887	4·11

Tabelle 38. $KCl + KNO_3 + H_2O$. $t = 20°$

$c_1 = KCl$	$*c_2 = KNO_3$	$c_3 = H_2O$	K
$c_{10} = 0·127$	$c_{20} = 0·194$	0·867	
0·107	0·203	0·872	2·22
0·0916	0·208	0·877	2·53
0·0606	0·228	0·882	1·95
0·0409	0·241	0·885	1·83

Moskau, Juli 1901.

Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol.

Von

Stefan Bugarszky.

1. Mitteilung.

Versuche bei konstanter Temperatur.

Kapitel I.

Litterarisches.

Die Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol studierte zuerst Löwig[1]) Er liess bei höherer Temperatur überschüssiges Brom auf absoluten Alkohol einwirken und wies als Reaktionsprodukte folgende Verbindungen nach: Bromwasserstoff, Äthylbromid, Bromoform, Kohlenstofftetrabromid, Bromal, Ameisensäure und Wasser. Später beschäftigte sich Schäfer[2]) mit dem Studium dieser Frage. Schäfer liess — abweichend von Löwig — im gasförmigen Zustande und in relativ geringer Menge Brom auf Alkohol einwirken und erhielt als Reaktionsprodukte: Bromwasserstoff, Äthylbromid, Bromoform, Kohlenstofftetrabromid, Bromal, Äthylacetat, Bibromessigsäure und Wasser.

Kapitel II.

Untersuchung der Reaktionsprodukte und Aufstellen der chemischen Reaktionsgleichung.

Die lange Reihe von neuen Verbindungen, welche die vorher genannten zwei Forscher nachwiesen, lässt darauf schliessen, dass unter den von ihnen befolgten Versuchsverhältnissen höchstwahrscheinlich gleichzeitig mehrere chemische Reaktionen, sogen. simultane Reaktionen nebeneinander verlaufen. Sowohl Löwig, wie auch Schäfer liessen bei ihren Versuchen Brom und Alkohol bei höherer Temperatur aufeinander wirken; die Einwirkung ist unter diesen Umständen sehr heftig, wie das beide Autoren ausdrücklich hervorheben. Lassen wir

[1]) Lieb. Ann. **3**, 288 (1832). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 366 (1871).

aber das Brom bei niedriger Temperatur auf überschüssigen Alkohol einwirken, so ermässigt sich die Einwirkung in dem Grade, dass man dem zeitlichen Verlaufe der Reaktion von Anfang an bis zum vollständigen Verschwinden des Broms experimentell bequem folgen kann. Gleichzeitig vereinfacht sich auch die Reaktion in diesem Falle, gegenüber ihrem Verlaufe bei höherer Temperatur; es bildet sich nämlich (in Gegenwart von überschüssigem wässerigen Alkohol) in jedem Momente der Einwirkung eine mit dem verschwundenen Brom äquivalente Menge Bromwasserstoff, und entstehen also unter diesen Versuchsumständen keine Bromsubstitutionsprodukte.

Dieses stellte ich durch folgende Versuche fest.

80 ccm absoluten Alkohol vermischte ich mit 20 ccm Wasser; nachdem das Gemisch in einem Ostwaldschen Thermostat die Temperatur von 25·00° angenommen hatte, wurde in das Alkohol—Wassergemisch eine genau abgewogene Menge von 0·8 g Brom (welches in einem Glaskügelchen enthalten war) hineingeworfen, das Brom durch schnelles Hin- und Herschütteln in Lösung gebracht, die Zeit notiert und endlich das Gemisch in den Thermostat zurückgestellt. Aus dem Reaktionsgemische nahm ich von Zeit zu Zeit mittels schnell laufender Pipetten Flüssigkeitsmengen von 5 ccm heraus, liess dieselben in überschüssige verdünnte Jodkaliumlösung (5 ccm $^1/_{10}$-norm. $KJ + 50$ ccm Wasser) fliessen und titrierte das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung und nachher den gebildeten Bromwasserstoff mit $^1/_{20}$-n. Barytwasser, im ersten Falle unter Anwendung von Stärkekleister, im letzteren von Phenolphtaleïn als Indikator. Nachdem die gesamte Brommenge sich umgesetzt hatte (was bei der gewählten Anfangskonzentration schon innerhalb 24 Stunden eintrat), bestimmte ich die Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs auch durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach Volhard, und das auf diese Weise erhaltene Resultat stimmte mit dem mittels der Barytlösung erhaltenen genau überein.

Den obigen Versuch wiederholte ich, jedoch unter Anwendung einer geringeren Brommenge, nämlich 0·4012 g pro Liter.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen (siehe Tabelle 1. und 2.) zusammengestellt.

Diese Versuchsdaten bestätigen, was ich oben schon vorausgeschickt habe, nämlich erstens, dass bei Einwirkung von Brom auf Alkohol unter den gewählten Versuchsumständen keine Bromsubstitutionsprodukte sich bilden; zweitens dass der zeitliche Verlauf der Reaktion ganz langsam sich vollzieht, um ihn experimentell bequem studieren

Zeit in Minuten	Bromkonzentration (g-Äquivalente pro Liter) T	Bromwasserstoffkonzentration (g-Äquiv. pro Liter) A	Summe der Brom- und Bromwasserstoffkonzentration $A + T$	Abweichung von dem Mittelwerte
Tabelle 1.				
0	0·1020	0	0·1020	— 0·0006
1	0·0869	0·0140	0·1009	— 0·0017
5	0·0696	0·0317	0·1013	+ 0·0013
11	0·0591	0·0442	0·1033	+ 0·0007
26	0·0468	0·0565	0·1033	+ 0·0007
61	0·0335	0·0715	0·1050	+ 0·0024
121	0·0205	0·0836	0·1041	+ 0·0015
181	0·0135	0·0880	0·1015	— 0·0011
251	0·0090	0·0931	0·1021	— 0·0005
∞	0	0·1022	0·1022	— 0·0004
			Mittelwert 0·1026	
Tabelle 2.				
0	0·0515	0	0·0515	+ 0·0003
1	0·0431	0·0080	0·0511	— 0·0001
5	0·0333	0·0165	0·0498	— 0·0014
11	0·0282	0·0233	0·0515	+ 0·0003
16	0·0248	0·0170	0·0518	+ 0·0006
26	0·0207	0·0308	0·0515	+ 0·0003
61	0·0122	0·0390	0·0512	± 0
121	0·0162	0·0446	0·0507	— 0·0005
∞	0	0·0515	0·0515	+ 0·0003
			Mittelwert 0·0512	

zu können; drittens dass die Reaktion nur nach vollständiger Umwandlung von Brom in Bromwasserstoff still geht.

Die chemische Reaktionsgleichung können wir im Besitze dieser Versuchsergebnisse vorläufig in folgender unbestimmter Form aufschreiben:

$$mC_2H_6O + nBr_2 \rightarrow C_{2m}H_{6m-2n}O_m + 2nHBr,$$

wo der nach der rechten Seite hin zeigende Pfeil in üblicher Weise ausdrücken soll, dass die Reaktion im obigen Sinne vollständig (nicht umkehrbar) ist.

Um die chemische Reaktionsgleichung aufstellen zu können, müssen wir alle Reaktionsprodukte isolieren, jedes Produkt auf seine Identität prüfen und möglichst auch seine Menge quantitativ bestimmen. Um dies zu erreichen, stellte ich mir zur Aufgabe, eine grössere Brommenge durch Wechselwirkung mit einer in möglichst geringem Überschuss angewandten Alkoholmenge umzusetzen. Ein eigentümlicher Versuchsumstand verhinderte jedoch, dies praktisch auszuführen. Wenn nämlich das Brom in einer höheren Konzentration auf Alkohol einwirkt, so sinkt, obgleich der zeitliche Verlauf des Umsatzes am Anfange

einen ziemlich schnellen Gang hat, die Reaktionsgeschwindigkeit bald praktisch auf den Wert Null herab, und zwar um so eher, je höher die Anfangskonzentration des Broms war, so dass im allgemeinen eine um so längere Zeitdauer nötig ist, damit sich (praktisch) die gesamte Brommenge umwandle, je grösser die Anfangskonzentration des Broms war. Als z. B. die Anfangskonzentration des Broms die normale war, verflossen mehrere Tage, bei einer 3—4maligen grösseren Konzentration mehrere Wochen, bis die Reaktion praktisch zu Ende ging.

Durch einen Kunstgriff kann man aber die Reaktion während einiger Stunden praktisch zu Ende führen, wenn die Anfangskonzentration des Broms auch sehr gross ist. Es wird nämlich das Brom durch den während des Umsatzes entstehenden Bromwasserstoff — wie ich dies an einer späteren Stelle dieser Arbeit nachweisen werde — zu Wasserstofftribromid (HBr_3) gebunden, welches auf Alkohol nicht einwirkt; der entstehende Bromwasserstoff inaktiviert also während des Umsatzes eine immer grössere Menge von Brom, und das verursacht, dass die Reaktion viel langsamer verläuft, als es ohne diesen störenden Einfluss im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zu erwarten wäre. Man kann demnach voraussehen, dass im Falle, wenn der Bromwasserstoff in dem Masse, in welchem er sich gebildet hat, entfernt wird: das Brom sich (auch bei einer höheren Anfangskonzentration) innerhalb einer viel kürzeren Zeitfrist umsetzen wird, als sonst.

Dies war thatsächlich der Fall, und die Einzelheiten des befolgten Versuchsverfahrens waren die folgenden:

Zu einem in Eis gekühlten Gemisch von 280 ccm (gleich etwa 230 g = 5 Molen) Äthylalkohol und 100 ccm Wasser wurde unter fortwährendem starken Kühlen in kleinen Portionen 135 ccm (gleich etwa 400 g = 2·5 Molen) Brom zugesetzt. Nachher bestimmte ich in einem aliquoten Teile des Reaktionsgemisches die noch vorhandene (nicht umgewandelte) Menge Brom, sowie die des gebildeten Bromwasserstoffs, und aus der letzteren Date berechnete ich die zur Neutralisation des gebildeten Bromwasserstoffs nötige Menge von Kaliumhydroxyd. Diese Menge Kaliumhydroxyd wog ich ab, verrieb es zu einem feinen Pulver und setzte es alsdann unter fortwährendem starken Kühlen dem Reaktionsgemische in kleinen Portionen zu. Der grösste Teil des gebildeten Bromkaliums fiel alsdann, weil in Alkohol unlöslich, heraus, und nachdem die abgewogene Menge von KOH zugesetzt war, rückte auch die Reaktion, wie ich mich durch eine neue Analyse überzeugte, bedeutend vorwärts. Im Besitze des durch diese zweite Analyse gelieferten Resultats konnte ich zugleich die neuerdings gebildete Menge

von Bromwasserstoff berechnen und nachher die zur Neutralisation des Bromwasserstoffs nötige Menge von Kaliumhydroxyd zusetzen. Das vorige Verfahren wiederholte ich, bis sich das Brom vollständig umgewandelt hatte, was nach fünfmaligem Analysieren, bezw. Zusetzen der fünften abgewogenen Kaliumhydroxydportion und 5—6 Stunden nach dem Vermischen des Broms mit Alkohol eintrat. Die aufgewandte *KOH*-Menge war rund 530 g (= 5·3 Mol).

Nachdem die Reaktion zu Ende war, destillierte ich von dem sehr schwach alkalisch reagierenden (in Bezug auf ***KOH*** 0·01-norm.) Gemische den flüchtigen Anteil ab und unterwarf alsdann den letzteren einer fraktionierten Destillation. Bei der letzteren benutzte ich einen vierkugeligen Le-Bel-Henningerschen Aufsatz und führte die fraktionierte Destillation sehr sorgfältig, möglichst quantitativ durch. Es dauerte mehrere Tage, bis ich nach der zum sechsten Male wiederholten Fraktionierung die folgenden Fraktionen gewann:

1. Eine Fraktion von etwa 95 ccm, welche zwischen 69—72° siedete (Barometerstand: 755 mm) und ein spezifisches Gewicht von $0{\cdot}8858\frac{14^\circ}{12^\circ}$ besass.

2. Eine Fraktion von 105 ccm mit einem Siedepunkte von 77—80° und spez. Gewichte von $0{\cdot}8252\frac{18^\circ}{12^\circ}$.

3. Die höchstsiedende, dritte Fraktion (= 210 ccm) besass einen Siedepunkt von 99·5° und ein spez. Gewicht von $0{\cdot}9965\frac{18^\circ}{12^\circ}$.

Ausser diesen Fraktionen erhielt ich noch eine Flüssigkeitsmenge von etwa 8 ccm, welche zwischen 72—77°, sowie eine von 7 ccm, welche zwischen 80—99·5° siedete.

Im Kolben, aus welchem ich den flüchtigen Anteil unter Benutzung eines Paraffinbades, dessen Temperatur am Ende schon die Temperatur von 200° überstiegen hatte, abdestillierte und auf diese Weise von dem unflüchtigen Anteil trennte, blieb eine trockene salzige Masse zurück, welche sich bei der Analyse als beinahe chemisch reines Bromkalium ergab, und zwar in einer Menge von 600 g (in genügender Übereinstimmung mit der den 400 g Brom entsprechenden Menge von 595 g ***KBr***). Dies beweist — wenn auch auf indirektem Wege —, dass auch bei der benutzten hohen Anfangskonzentration kein Brom unter Entstehen von Brom enthaltenden organischen Verbindungen substituierend eingetreten ist.

Nach vollzogener Einwirkung ergab also die fraktionierte Destillation drei Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte: eine in der Nähe von 70°, eine zweite nahezu 78° und eine dritte in der Nähe

von 100° siedende: Wenn wir auch noch das spez. Gewicht in Betracht ziehen, kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die zweite Fraktion im wesentlichen den unverändert gebliebenen Äthylalkohol, die dritte das Wasser repräsentiert. Die erste Fraktion stellte eine farblose Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch dar, welche mit Alkohol in jedem, mit Wasser jedoch nur in innerhalb ziemlich weiter Grenzen variablem Verhältnis mischbar war.

Um die Identität dieser Fraktion feststellen zu können, reinigte ich diesen Anteil durch fraktionierte Destillation noch weiter und erhielt auf diese Weise etwa 40 ccm einer Flüssigkeit, welche bei 760 mm zwischen 70—71° siedete und ein spez. Gewicht von 0·8682 $\frac{15^0}{15^0}$ besass. Kleine abgewogene Mengen dieser Flüssigkeit, welche in einem mit einem Kapillarröhrchen versehenen Glaskügelchen enthalten waren, verbrannte ich langsam und vorsichtig in einem Sauerstoffstrome. Das Verbrennungsrohr war ein an seinen beiden Enden offenes, und behufs Zurückhalten etwaiger Halogenspuren war es an seinem vorderen, den Absorptionsgefässen angrenzenden Ende mit einer Silberspirale versehen. Die Resultate der organischen Analyse waren die folgenden:

1. 0·1934 g Substanz gab 0·3696 g CO_2 und 0·1802 g H_2O
2. 0·1668 g „ „ 0·3162 g „ „ 0·1555 g „ .

Aus diesen Daten berechnet sich als einfachste empirische Formel der in der analysierten Fraktion enthaltenen Verbindung: C_2H_4O. Der mit Hilfe dieser Formel berechnete und der durch den Versuch gefundene Prozentgehalt stimmen miteinander wie folgt überein.

	Berechnet	Gefunden nach Versuch 1	Gefunden nach Versuch 2
C	54·5	52·1	51·7
H	9·1	10·3	10·3

Die Übereinstimmung kann, in anbetracht dessen, dass die analysierte Substanz kaum chemisch rein sein konnte, als genügend bezeichnet werden. Da nämlich die Trennung der neugebildeten Verbindung vom Äthylalkohol und dem Wasser durch Anwendung der fraktionierten Destillation als Trennungsmethode geschah, enthält die analysierte Flüssigkeit jedenfalls auch Äthylalkohol und Wasser. In diesem Falle wäre alsdann zu erwarten, dass die organische Analyse einen niedrigeren Kohlenstoff- und einen höheren Wasserstoffgehalt ergebe, als sich aus der Formel C_2H_4O berechnet; dies ist, wie die obigen Daten zeigen, auch thatsächlich der Fall.

Ein zweiter Schritt, welcher uns dem Ziele, die Identität der isolierten Verbindung zu erkennen, näher führen muss, ist die Bestimmung

des Molekulargewichts. Zu dem Zwecke benutzte ich als den bequemsten Weg die auf die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gegründete Beckmannsche Methode unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel. Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

1. 0·35 g Substanz in 20 g Wasser gelöst ($a = 1{\cdot}75$) ergab eine Gefrierpunktserniedrigung (Δt) von 0·469°;

2. nach Auflösen von weiteren 0·35 g ($a = 3{\cdot}50$), war die Gefrierpunktserniedrigung (Δt) 0·978°;

3. nach Zusetzen von noch 0·35 g ($a = 5{\cdot}25$) war die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung (Δt) 1·416°.

Aus diesen Daten berechnet sich das Molekulargewicht (m) nach der Formel[1]):

$$m = 18{\cdot}5 \frac{a}{\Delta t}$$

zu 69·0, bezw. 68·3 und 68·6, ist also im Mittel:

$$m = 69,$$

und die empirische Formel der Verbindung lautet: $C_4H_8O_2$. Obwohl das berechnete Molekulargewicht (88) von dem empirisch gefundenen (69) stark abweicht, kann die erstere Zahl doch als das wahre Molekulargewicht betrachtet werden, da das experimentell gefundene Molekulargewicht von dem berechneten in dem Sinne abweicht, wie nach dem Alkoholgehalte ($m = 46$) der Fraktion auch zu erwarten war.

In dem jüngst in seiner zweiten Auflage erschienenen „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen" von Richter[2]) sind unter der empirischen Formel $C_4H_8O_2$ sechzehn gut bekannte Verbindungen angeführt. Von diesen Verbindungen stimmen die physikalischen Konstanten (Siedepunkt und spezifisches Gewicht) des Isopropylformiats [$HCOOCH(CH_3)_2$] mit denen der isolierten Verbindung am besten überein, jedoch auch die drei übrigen isomeren Ester (Methylpropionat, Äthylacetat und Propylformiat) weichen in betreff des Siedepunktes und spezifischen Gewichts nicht wesentlich von dem Isopropylformiat ab.

Um vorerst die Esternatur der Verbindung ausser Zweifel zu setzen, erhitzte ich abgewogene Anteile derselben im zugeschmolzenen Rohr während 24 Stunden mit überschüssiger normaler Kalilauge. Ist die Verbindung thatsächlich ein Ester, so muss sie unter diesen Umständen verseift werden, und bei quantitativer Ausführung des Versuchs kann

[1]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie. Heft 1, 48 (1898).

[2]) Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (2. Aufl.), Heft 2, 107 (1900).

aus der zur Verseifung aufgewandten Menge Kalilauge auch der Gehalt an reinem Ester berechnet werden. Nachdem ich in einem mehr qualitativ geführten Vorversuch die Esternatur der Verbindung festgestellt hatte, wurden in zwei parallelen Versuchen je 0·345 g Substanz unter Anwendung von 5 ccm normaler Kalilauge verseift. Beim Zurücktitrieren der Lauge mit normaler Salzsäure wurden bei einem Versuch 2·20, bei dem anderen 2·15, im Mittel 2·17 ccm verbraucht, so dass also zur Verseifung des Esters 2·83 ccm normale Kalilauge aufgewandt wurden, was einer Menge von 0·249 g Ester der Formel $C_4H_8O_2$ entspricht. Daraus ergiebt sich, dass die zwischen 70—71° siedende Fraktion 72·2% Ester enthält. Vernachlässigt man den jedenfalls nur sehr geringen Gehalt an Wasser, so kann man den Äthylalkoholgehalt der Fraktion auf rund 28% setzen. Der Wasserstoffgehalt eines 72% Ester der Formel $C_4H_8O_2$ und 28% Äthylalkohol enthaltenden Gemisches berechnet sich zu 10·2%, während sich derselbe bei der organischen Elementaranalyse zu 10·3% ergab, also in einer genügenden Übereinstimmung. Die durch eines solchen (in 100 g Wasser gelösten) Gemisches verursachte Gefrierpunktserniedrigung berechnet sich zu:

$$\frac{0{\cdot}72 \times 18{\cdot}5}{88} + \frac{0{\cdot}28 \times 18{\cdot}5}{46} = 0{\cdot}152 + 0{\cdot}112 = 0{\cdot}264^\circ;$$

eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 18·5°, also eine sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung wäre hiernach durch 69 g Substanz verursacht, denn es ist $69 \times 0{\cdot}264 = 18{\cdot}5$. Das auf diese Weise berechnete Molekulargewicht stimmt also mit dem experimentell gefundenen genau überein, woraus folgt, dass für das isolierte Gemisch ein Gehalt von 28% Äthylalkohol neben 72% Ester von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ richtig angenommen wurde.

Um die Identität des Esters zu bestimmen, stellte ich — nach Verseifung einer neuen grösseren Menge des Gemisches — das entsprechende fettsaure Silber dar und bestimmte in dem letzteren in üblicher Weise[1]) den Silbergehalt. Der Erhitzungsrückstand von 0·4220 g Substanz ergab sich zu 0·2730 g Silber, was einem Gehalt von 64·7% Silber entspricht, während der für das essigsaure Silber charakteristische Wert 64·67% ist. Das bei Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol neben Bromwasserstoff sich bildende Reaktionsprodukt ist also Äthylacetat.

Um den etwaigen Halogengehalt der untersuchten, im wesentlichen aus Äthylacetat bestehenden Fraktion zu bestimmen, liess ich in zwei parallelen Versuchen in zugeschmolzenen Röhren (nach Carius) während

---

[1]) Mayer-Jakobson, Organische Chemie I, 324.

8 Stunden auf je 0·1 g Substanz 2 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·52 in Gegenwart von 0·2 g $AgNO_3$ bei 250° einwirken. Es bildete sich $AgBr$ nur in ausserordentlich kleinen, kaum wahrnehmbaren Spuren, so dass es quantitativ nicht bestimmt werden konnte. Auf diese Weise ergab sich auch auf direktem Wege, dass bromhaltige organische Verbindungen nicht einmal in geringen Mengen als Nebenprodukte der Reaktion entstanden sind.

Um endlich das Äthylacetat aus der isolierten Fraktion auch in chemisch reinem Zustande zu erhalten, habe ich jene Fraktion in grösserer Menge aufs neue dargestellt, den Äthylalkohol durch wiederholtes Schütteln mit gleichen Teilen Wassers entfernt, das Präparat nachher durch Chlorcalcium entwässert und endlich durch fraktionierte Destillation rektifiziert. Die physikalischen Konstanten des auf diese Weise erhaltenen Präparates stimmten vortrefflich mit denen des Äthylacetats überein (das spezifische Gewicht war 0·9010 $\frac{20^0}{20^0}$ und der Siedepunkt 76·2° bei 749 mm); zur Verseifung einer Menge von 0·901 g Ester wurden 10·28 ccm normale Kalilauge verbraucht, woraus sich 0·904 g Ester berechnen, in genügender Übereinstimmung mit der direkt abgewogenen Menge.

Nach alledem kann als sicher festgestellt angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol die folgende chemische Reaktion sich abspielt:

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Br_2 \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 4\,HBr.$$

Kapitel III.

Bestimmung der Molekelzahl oder Ordnung der Reaktion.

Alle meine Messungen führte ich bei einem so grossen Überschusse des Alkohols durch, dass der letztere zugleich auch als Medium diente, in welchem sich die Reaktion abspielte. Experimenteller Bequemlichkeiten halber wandte ich aber zu dem Zwecke nicht absoluten Alkohol an, sondern einen wässerigen, welchen ich durch Vermischen von $^4/_5$ Volum absoluten Alkohol mit $^1/_5$ Volum Wasser bereitete. Alle meine Messungen wurden weiter bei der konstanten Temperatur von 25·00° ausgeführt.

Die Anfangskonzentration des Broms variierte zwischen 0·1 bis 0·001-norm. Unter diesen Umständen ist die umgewandelte Menge von Alkohol gegenüber der ursprünglichen, also auch die Veränderung des Mediums vernachlässigbar gering, so dass während des Umsatzes ebenso die Konzentration des Alkohols als die Natur des Mediums als konstant

betrachtet werden kann, wir es also mit einer Reaktion zu thun haben, bei welcher ein Stoff sich vollständig in einem Sinne verwandelt, also mit einer sogenannten Reaktion erster Ordnung nach Ostwalds Nomenklatur.

Bedeutet c die Konzentration des sich umsetzenden Stoffes zur Zeit t, und dc die Konzentrationsänderung infolge des Umsatzes während des Zeitelementes dt, so muss nach dem Grundprinzip der chemischen Kinetik den zeitlichen Verlauf des Umsatzes (falls der letztere ohne Störung verläuft) die folgende Differentialgleichung ausdrücken:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n,$$

wo k — wie bekannt — eine von der Temperatur, der Natur des Mediums etc. abhängige Konstante, die sogenannte Geschwindigkeitskonstante, und n die „Molekelzahl" oder „Ordnung" der Reaktion bedeutet.

Die erste Frage, welche bei einer chemisch-kinetischen Studie zu beantworten ist, bezieht sich auf die Bestimmung der Molekelzahl oder Ordnung der Reaktion. Bei einer einfachen, ohne Störung verlaufenden chemischen Umwandlung stehen der Bestimmung der Molekelzahl keine Schwierigkeiten entgegen. Bedeutet nämlich c_0 die Anfangskonzentration des sich umsetzenden Stoffes, und bezeichnen wir durch t_0 den zugehörigen Zeitpunkt, so lautet die Integralgleichung der vorigen Differentialgleichung:

$$\frac{1}{(n-1)(t-t_0)} \cdot \frac{c_0^{n-1} - c^{n-1}}{c_0^{n-1} \cdot c_0^{n-1}} = k = \text{konst.}$$

und im Falle $n = 1$:

$$\frac{1}{t-t_0} . l . \frac{c_0}{c} = k \; (l = \text{log. nat.}).$$

Diese Gleichungen liefern gleich eine — historisch älteste — Methode zur Bestimmung der Zahl n. Zu dem Zwecke brauchen wir nur n probeweise nacheinander $= 1, 2, 3$ u. s. w. zu setzen und die Werte der auf der linken Seite der obigen Gleichungen stehenden Ausdrücke zu verschiedenen Zeitpunkten zu berechnen und festzustellen, bei welchem Werte von n die auf diese Weise berechneten Werte sich nicht ändern, sondern innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler konstant bleiben. Dieser letztere Wert von n giebt alsdann den richtigen Wert der Ordnung der Reaktion.

Wenn man nun mit Hilfe dieser Methode, welche die Methode „konstanten Volums" oder „konstanter Anfangskonzentration" genannt

wird, keinen n-Wert von obiger Eigenschaft findet, dann treten während des Umsatzes gewiss störende Einflüsse ins Spiel, und zur Bestimmung von n müssen wir andere Methoden anwenden (s. weiter unten); gelingt es aber auch, bei einem gewissen Wert von n einen Ausdruck von genügender Konstanz zu erhalten, so kann dies auch beim Vorhandensein störender Einflüsse, also mehr zufällig der Fall sein[1]), ohne dass die Molekelzahl der Reaktion thatsächlich der auf obige Weise gefundene Wert n wäre. Daraus folgt, dass diese Methode für sich allein angewandt, nicht immer einen sicheren Wert für n geben wird.

I. Um mit Hilfe dieser Methode die Molekelzahl der in dieser Arbeit behandelten Reaktion zu bestimmen, studierte ich — von drei verschiedenen Anfangskonzentrationen ausgehend — den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Die Resultate meiner Versuche sind in den weiter unten folgenden 3 Tabellen zusammengestellt; die erste Kolumne enthält die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten; die zweite Kolumne der Tabelle 3. giebt die zur Titration von 20, die der Tabellen 4. und 5. die zu 10 ccm des Reaktionsgemisches verbrauchten Kubikzentimeter 0·00495-norm. Thiosulfatlösung; die dritte Kolumne giebt die Konzentration des Broms in Molen pro Liter an; in den hierauf folgenden drei Spalten stehen die Werte derjenigen Ausdrücke, von welchen einer im Falle, dass die Reaktion eine monomolekulare, bez. bi- oder trimolekulare ist, konstant bleiben sollte (siehe Tabelle 3. 4. 5. S. 572).

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass keiner der charakteristischen Ausdrücke, welche im Falle, dass die Reaktion ohne Störung verliefe, konstant bleiben sollten, thatsächlich konstant bleibt; zwischen den engsten Grenzen variiert noch — besonders wenn man von einer Anfangskonzentration zu einer anderen übergeht — der für die monomolekulare Reaktion charakteristische Ausdruck.

II. Zur Bestimmung der Ordnung gestörter chemischer Vorgänge haben folgende drei Forscher Methoden bearbeitet: Ostwald[2]), Noyes[3]) und van't Hoff[4]). Während die zuerst genannten zwei Forscher zu dem obigen Zwecke aus der integrierten Form der darauf bezüglichen Gleichungen der chemischen Kinetik ausgehen, stützt sich die Methode von van't Hoff auf die Anwendung der betreffenden Differentialgleichung.

---

[1]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 134 (1888). — Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[2], 236 (1897).

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 604 (1896). — van't Hoff-Cohen. Studien zur chemischen Dynamik 107 (1896). [4]) Études de dynamique chimique 107 (1884).

Zeit in Minuten	Anzahl verbrauchter ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$	Konzentration des Broms in Molen	$0{\cdot}434 \cdot \frac{1}{t-t_0} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{c_0-c}{c_0 \cdot c}$	$\frac{1}{2(t-t_0)} \cdot \frac{c_0^2-c^2}{c_0^2 \cdot c^2}$
		Tabelle 3.			
0	16·70	0·00207	—	—	—
3	12·75	0·00157	0·0391	50·0	27900
6	10·25	0·00127	0·0353	50·6	31900
10	8·10	0·00100	0·0314	51·4	37900
15	5·95	0·00073	0·0298	58·4	53200
20	4·60	0·00057	0·0280	63·6	70600
25	3·32	0·00041	0·0280	76·2	110500
29	2·75	0·00034	0·0270	84·5	138800
		Tabelle 4.			
0	17·12	0·00424	—	—	—
4	12·70	0·00314	0·0324	20·5	5690
6	11·28	0·00249	0·0302	20·3	6050
10	9·08	0·00224	0·0275	20·9	7140
15	7·18	0·00178	0·0251	21·7	8680
20	6·15	0·00152	0·0222	20·6	9200
30	4·00	0·00100	0·0209	25·5	15760
60	1·22	0·00030	0·0179	51·5	92000
		Tabelle 5.			
0	32·6	0·00814	—	—	—
4	24·4	0·00610	0·0313	10·2	1470
10	17·8	0·00445	0·0262	9·5	1650
15	14·9	0·00373	0·0226	9·7	1000
25	10·95	0·00274	0·0189	9·7	2360
40	7·2	0·00180	0·0166	10·8	3670
61	4·2	0·00105	0·0145	13·6	7320
120	1·18	0·00030	0.0120	26·8	46300

a. Bei dem von Ostwald begründeten Verfahren bestimmt man diejenigen Zeiträume, während welcher bei verschiedener Anfangskonzentration derselbe Bruchteil (r) des Stoffes sich umsetzt. Im Falle eines monomolekularen Vorganges sind diese Zeiträume gleich, sind also von der Anfangskonzentration unabhängig; für einen Vorgang zweiter Ordnung verhalten sich die Zeiten gleicher relativen Umsetzung umgekehrt wie die Anfangskonzentrationen; für eine trimolekulare Reaktion verhalten sich jene Zeiten umgekehrt wie die Quadrate der Anfangskonzentrationen u. s. w.

Aus den in den vorigen Tabellen 3.–5. angeführten Versuchsdaten habe ich mit Hilfe graphischer Interpolation diejenigen Zeiträume berechnet, in welchen bei den Anfangskonzentrationen 0·00207, 0·00424, 0·00814 Mol (pro Liter) je $^1/_3$, $^1/_2$, $^2/_3$ der ursprünglichen Brommenge sich umgesetzt hat. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nummer der benutzten Tabelle	c_0'	c_0''	$r = 1/3$				$r = 1/2$				$r = 2/3$			
			t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$
5. und 4.	0·00814	0·00424	7·86	6·80	1·15	0·52	14·14	12·35	1·14	0·52	36	23·7	1·10	0·52
5. und 3.	0·00814	0·00207	7·86	5·95	1·30	0·25	14·14	10·50	1·34	0·25	26	17·1	1·53	0·25
4. und 3.	0·00424	0·00207	6·80	5·95	1·14	0·48	12·35	10·50	1·18	0·48	23·7	17·1	1·38	0·48
			Mittel 1·20				Mittel 1·33				Mittel 1·33			

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Zeiten gleicher relativer Umsetzung annähernd gleich sind. Der Einfluss von Störungen konnte zwar durch dieses Verfahren nicht vollständig eliminiert werden, es kann aber bei Anwendung dieser Methode doch keinem Zweifel unterliegen, dass der Umsatz ein mono- und nicht ein bimolekularer ist, denn während der Ausdruck $\frac{t'}{t''}$ annähernd gleich 1 ist, stimmt er auch nicht angenähert mit dem Verhältnisse $\frac{c_0''}{c_0'}$ überein.

b. Zur Bestimmung der Molekelzahl gestörter Vorgänge leitete Noyes die folgende Formel ab:

$$n = 1 + \frac{\log t' - \log t''}{\log c_0'' - \log c_0'},$$

in welcher die Zeiten t', t'' wieder so zu wählen sind, dass bei verschiedenen Anfangskonzentrationen c_0', c_0'' derselbe Bruchteil (r) des sich umsetzenden Stoffes sich verwandle. In der folgenden Tabelle habe ich die mittels dieser Formel berechneten n-Werte zusammengestellt.

Tabelle 7.

Nr. der benutzten Tabellen	c_0'	c_0''	$r = 1/3$			$r = 1/2$			$r = 2/3$		
			t'	t''	n	t'	t''	n	t'	t''	n
5. und 4.	0·00814	0·00424	7·86	6·80	0·78	14·14	12·35	0·75	26	23·7	0·86
5. „ 3.	0·00814	0·00207	7·86	5·95	0·80	14·14	10·50	0·85	26	17·1	0·69
4. „ 3.	0·00424	0·00207	6·80	5·95	0·81	12·35	10·50	0·80	23·7	17·1	0·54
			Mittel 0·80			Mittel 0·80			Mittel 0·69		

Der auf diese Weise erhaltene Wert für n steht von den einfachen ganzen Zahlen der Einheit am nächsten, die Ordnung der Reaktion ist also $= 1$. Es konnte aber nach dem mit Hilfe der Ostwaldschen Methode erhaltenen Resultate auch nichts anderes erwartet werden, denn die Formel von Noyes unterscheidet sich nur formal von dem Satze, auf welchen Ostwald seine Methode gegründet hat. Aus der Formel

von Noyes folgt nämlich durch eine einfache Umformung der Gleichung:

$$\left(\frac{c_0''}{c_0'}\right)^{n-1} = \frac{t'}{t''},$$

was nichts anderes, als der Satz von Ostwald ist.

c. Geschichtlich älter, als die zwei vorigen, ist die von van't Hoff zuerst benutze Methode, welche sich auf die Anwendung der Differentialgleichung gründet. Bei diesem Verfahren geschieht die Bestimmung der Molekelzahl mit Hilfe der bei verschiedenen Anfangskonzentrationen experimentell gefundenen Werte der Anfangsgeschwindigkeiten, und es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass in denjenigen Fällen, wo die Reaktionsprodukte und nicht die ursprünglichen Stoffe die Störung verursachen, diese Methode einen der Wahrheit am nächsten liegenden Wert als Molekelzahl liefert, weil ja am Anfang der Reaktion, wo die Konzentration der störenden Produkte am kleinsten ist, und der von ihnen herrührende störende Einfluss nur einen geringen Betrag haben kann. Die Berechnung der Molekelzahl geschieht nun mittels der Gleichung:

$$n = \frac{\log \frac{dc_0'}{dt} - \log \frac{dc_0''}{dt}}{\log c_0' - \log c_0''},$$

wo $\frac{dc_0'}{dt}$, bez. $\frac{dc_0''}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anfangskonzentration c_0', bez. c_0'' ausdrückt. Führen wir die Berechnung gemäss dieser Gleichung durch, so erhalten wir die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte der Molekelzahl.

Tabelle 8.

Nummer der benutzten Tabelle	c_0'	$-\frac{\Delta c_0'}{\Delta t}$	c_0''	$-\frac{\Delta c_0''}{\Delta t}$	$\frac{\log \frac{\Delta c_0'}{\Delta t} - \log \frac{\Delta c_0''}{\Delta t}}{\log c_0' - \log c_0''}$
5. und 4.	0·00814	0·00052	0·00424	0·00028	0·95
5. „ 3.	0·00814	0·00052	0·00207	0·000125	1·05
4. „ 3.	0·00424	0·00028	0·00207	0·000125	1·13
					Mittel 1·04

Mit Hilfe dieser Methode erhalten wir also einen der Einheit viel näher liegenden Wert, als mit Hilfe der zwei vorigen Methoden, was darauf hinweist, dass der störende Einfluss von einem der Reaktionsprodukte herrührt.

Kapitel IV.

Feststellen der Ursache der Störung.

Die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol sind, wie ich in Kapitel II nachgewiesen habe, Bromwasserstoff und Äthylacetat; die Störung des Reaktionsverlaufes wird also von einem dieser zwei Stoffe verursacht. Um festzustellen, ob der störende Einfluss von *HBr* oder von Äthylacetat herrührt, liess ich Brom bei einem Versuche in Gegenwart von überschüssigem Bromwasserstoff, bei einem anderen in jener von Äthylacetat auf Alkohol einwirken, und zwar war bei dem ersten Versuche die Konzentration des Bromwasserstoffs, bei dem letzteren die des Äthylacetats, 0·1-normal, während die Anfangskonzentration des Brom in beiden Fällen etwa zu 0·01-normal gewählt wurde. Beim Verfolgen des zeitlichen Verlaufs der Reaktion titrierte ich in beiden Fällen Flüssigkeitsmengen von 10 ccm mit $^1/_{200}$-normaler Thiosulfatlösung. Die Versuchsergebnisse sind in den beiden nachstehenden Tabellen zusammengestellt, in welcher T — wie immer nachher — den Titergehalt des Broms (ausgedrückt durch die Anzahl Grammäquivalente pro Liter) und $t - t_0$ die seit dem ersten Titergehalt (T_0) verflossene Zeit in Minuten bezeichnet.

Tabelle 9.

$t - t_0$	$T.2000$	$0{\cdot}4343 \cdot \frac{1}{t - t_0} \log \frac{T}{T_0}$	Bemerkung
0	9·65	—	Gegenwart von $^1/_{10}$-normalem *HBr*
60	7·30	0·00202	
90	6·40	0·00198	
120	5·60	0·00197	
180	4·15	0·00203	
240	3·30	0·00194	
450	1·35	0·00191	

Tabelle 10.

$t - t_0$	$T.2000$	$0{\cdot}4343 \cdot \frac{1}{t - t_0} \log \frac{T}{T_0}$	Bemerkung
0	9·70	—	Gegenwart von $^1/_{10}$-norm. $C_2H_3O_2C_2H_5$
3	7·75	0·0358	
6	6·01	0·0316	
10	4·65	0·0319	
15	3·42	0·0302	
20	2·55	0·0290	
25	1·92	0·0281	
30	1·54	0·0266	

Aus diesen Versuchsergebnissen folgt, dass der störende Einfluss von Bromwasserstoff und nicht von Äthylacetat herrührt; während nämlich die Gegenwart von Äthylacetat den zeitlichen Verlauf der Reaktion nicht beeinflusst (vgl. hierzu die dritte Spalte der Tabelle 10. mit

der vierten der Tabelle 3.), setzt ein Zusatz von Bromwasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend herab, und der zeitliche Verlauf der Reaktion erfolgt zugleich in diesem Falle ganz nach dem Typus des monomolekularen Umsatzes, was leicht zu verstehen ist, wenn man bedenkt, dass die Konzentration des *HBr* gegenüber der des Broms sehr gross gewählt wurde, und dass infolgedessen der während des Umsatzes entstandene *HBr* seine anfängliche Konzentration nicht in nennenswertem Grade verändern konnte, wodurch auch der durch ihn verursachte störende Einfluss während des ganzen Verlaufes der Reaktion konstant blieb.

Kapitel V.

Theorie der störenden Wirkung.

Jene experimentell festgestellte Thatsache, dass der Bromwasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt, kann entweder durch eine katalytische Verzögerung der Reaktion durch *HBr* verursacht werden oder aber daher herrühren, dass der Bromwasserstoff auf Brom chemisch einwirkt, und dadurch eine chemische Verbindung entsteht, welche auf Alkohol ohne Wirkung ist, infolgedessen die Menge des aktiven Broms abnimmt, und der Verlauf der Reaktion sich verlangsamt.

Die durch *HBr* verursachte Verzögerung kann nicht katalytischer Natur sein, denn wäre dies der Fall, so müsste die Reaktion anstatt nach dem monomolekularen, streng nach dem bi- oder trimolekularen Typus verlaufen, je nachdem der von Bromwasserstoff herrührende katalytische Einfluss der ersten oder der zweiten Potenz seiner Konzentration proportional wäre[1]), während — wie aus den Tabellen 6. und 7. ersichtlich — der Umsatz thatsächlich nach keinem der zuletzt erwähnten Typen verläuft. Hieraus folgt, dass nur die erste Annahme haltbar ist, nämlich, dass der Bromwasserstoff auf Brom einwirkt und mit ihm sich zu einer Verbindung vereinigt, welche auf Alkohol ohne Wirkung ist, welche aber beim Fortschreiten der Reaktion in ihre Komponenten *HBr* und Br_2 wieder zerfallen muss, da sich anders das Brom nicht vollständig umsetzen könnte.

Roloff[2]) und Jakowkin[3]) haben nachgewiesen, dass Brom und Bromwasserstoff sich in der wässerigen Lösung teilweise verbinden, indem zwischen ihnen die folgende, momentan zu einem Gleichgewichtszustand führende Umwandlung sich vollzieht:

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $\mathbf{2}^2$, 232, 271 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894). [3]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896).

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3.$$

Durch einen Analogieschluss kann man hieraus folgern, dass sich diese Reaktion auch dann abspielen wird, wenn (neben etwas Wasser) der Äthylalkohol das Medium ist, in welchem Brom und Bromwasserstoff aufeinander treffen.

Ist diese Annahme richtig, dann spielen sich im Alkoholwassergemische zwei folgende simultane Reaktionen ab:

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Br_2 \rightarrow C_2H_3O_2C_2H_5 + 4\,HBr, \quad (1)$$

$$HBr + Br_2 \rightleftarrows HBr_3, \quad (2)$$

und zwar vollzieht sich die erste Umwandlung — wie der Versuch lehrte — mit einer relativ geringen und deshalb messbaren Geschwindigkeit, während die zweite Reaktion in wässeriger Lösung momentan, also mit einer gegenüber der des ersten Umsatzes unendlich grossen Geschwindigkeit verläuft. Analogerweise wird man folgern können, dass auch im Alkoholwassergemische diese Geschwindigkeit der Grössenordnung noch die gleiche wie im Wasser, also eine gegenüber der Geschwindigkeit der ersten Reaktion unendlich grosse sein wird.

Bezeichnen wir durch dc_1 diejenige Veränderung in der Konzentration des Broms, welche infolge der Umwandlung im Sinne der ersten Gleichung im Zeitelemente dt eintritt, während dc_2 die im Sinne der Gleichung (2) umgesetzte Menge von Brom bedeuten soll; bezeichnen wir weiter die Konzentration der Br_2-Molekeln (des aktiven Broms) mit c, die des Bromwasserstoffs mit c_{HBr} und endlich die des Wasserstofftribromids mit c_{HBr_3}, so muss nach den Grundprinzipien der chemischen Mechanik der zeitliche Verlauf des ganzen Vorganges durch folgende zwei simultane Differentialgleichungen ausgedrückt werden:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc, \quad (1)$$

$$-\frac{dc_2}{dt} = k'\,(c . c_{HBr} - Kc_{HBr_3}), \quad (2)$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante des ersten, k' die des zweiten Vorganges darstellt, während K die Gleichgewichtskonstante der zweiten Reaktion bedeutet. Nehmen wir nun die oben begründete Annahme, dass k' im Vergleich zu k unendlich gross ist, so nimmt die Gleichung (2) eine sehr einfache Form an. Da nämlich der absolute Wert von dc_2 höchstens zweimal so gross sein kann als dc_1, im allgemeinen aber kleiner als $2dc_1$ ist,

$$dc_2 \leqq 2dc_1,$$

weil ja höchstens zweimal soviel Molekeln Brom von Bromwasserstoff zu Wasserstofftribromid gebunden, bezw. infolge der Dissociation des

letzteren abgespaltet werden können, als wieviel Brom sich im Sinne der ersten Gleichung umgesetzt hatte, so kann — bei gleichzeitigem Bestehen der Gleichung (1) — die linke Seite der Differentialgleichung (2) nur einen endlichen Wert haben (oder aber gleich 0 sein); da aber der Wert von k' (nach der Annahme) unendlich gross ist, so folgt daraus, dass der neben k' als Faktor stehende Ausdruck in jedem Zeitmomente angenähert gleich 0 (streng genommen unendlich klein) sein muss:

$$r c_{HBr} - K c_{HBr_3} = 0$$

oder:

$$K c_{HBr_3} = c c_{HBr},$$

für die zweite Reaktion ist also die Gleichgewichtsbedingung in jedem Augenblicke erfüllt, und für die zwei simultanen Reaktionen gelten die zwei folgenden Gleichungen:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc, \tag{I}$$

$$K c_{HBr_3} = c c_{HBr}. \tag{II}$$

Um die Richtigkeit dieser Theorie zu kontrollieren, müssen wir — bei gleichzeitiger Berücksichtigung der in (II) ausgedrückten Gleichgewichtsbedingung — die Differentialgleichung (I) integrieren. Zu dem Zwecke müssen wir alle in den obigen Gleichungen auftretenden veränderlichen Grössen (ausser der Zeit t) als Funktionen einer und derselben, direkt messbaren Veränderlichen ausdrücken. Dies kann am einfachsten durch folgende Überlegung geschehen. Es bedeute T den (durch Anzahl Grammäquivalente pro Liter ausgedrückten) Titer des gesamten Broms, so wie er durch Titration einer ihm äquivalenten Menge Jod mit $Na_2S_2O_3$ gefunden wird, es bezeichne ferner A die gesamte, durch Titration mit Barytwasser gefundene Säuremenge (Acidität) ebenfalls in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt; wir können alsdann schreiben:

$$c + c_{HBr_3} = \frac{T}{2}, \tag{III}$$

$$c_{HBr} + c_{HBr_3} = A = A_0 + T_0 - T, \tag{IV}$$

wenn A_0 den anfänglichen, zu dem Zeitpunkt t_0 gehörigen Säure-, T_0 den Bromgehalt bedeutet.

Aus (II), (III) und (IV) folgt:

$$c = {}^1/_2 \left[\pm \sqrt{(A_0 + T_0 + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (A_0 + T_0 + K - {}^3/_2 T)\right].$$

Lassen wir, da es keine reale Bedeutung besitzt, das negative Zeichen vor der Quadratwurzel weg, bezeichnen wir weiter die während der Dauer jedes einzelnen Versuchs konstant bleibende Summe des Brom- und Säuretiters durch den griechischen Buchstaben Σ:

$$A + T = A_0 + T_0 = \Sigma,$$

dann ergiebt sich für die Konzentration des aktiven Broms (in Molen pro Liter) die Gleichung:

$$c = \frac{\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)}{2}. \tag{A}$$

Andererseits ist leicht ersichtlich, dass die Hälfte der Abnahme des (in Normalgehalt ausgedrückten) Bromtiters die Anzahl der im Sinne des Vorganges (1) umgewandelten Br_2-Molekeln geben muss:

$$dc_1 = \frac{dT}{2}, \tag{B}$$

und wenn wir die Werte (A) und (B) in die Differentialgleichung (I) hineinsetzen, nimmt die letztere die folgende Gestalt an:

$$-\frac{dT}{dt} = k\left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)\right].$$

Das bestimmte Integral dieser Differentialgleichung lautet:

$$k(t - t_0) = \frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - C}{c + \frac{K}{3}},$$

wo c_0 die zum Anfangstiter T_0 gehörende, im Zeitpunkte t_0 gültige Konzentration, also die Anfangskonzentration des aktiven Broms bedeutet:

$$c_0 = \frac{\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T_0)^2 + 2KT_0} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T_0)}{2},$$

während c den zur laufenden Zeit t gehörigen, mit Hilfe der Gleichung (A) aus dem experimentell gefundenen Titer des Broms berechenbaren Wert der Konzentration der Br_2-Mole bezeichnet. Unter log ist der natürliche Logarithmus zu verstehen.

Kapitel VI.

Darstellung der angewandten Stoffe und Einstellung der benutzten Normallösungen; Kontrolle der angewandten Messgefässe (Messkolben, Pipetten, Brücken) u. s. w.

Bevor ich auf die Mitteilung der zur Prüfung der Richtigkeit obiger Theorie ausgeführten Messungen übergehe, wird es vielleicht am Platze sein, einiges über die beim Studium der Reaktion angewandten Substanzen, über Einstellungsweise der Normallösungen, sowie über andere Einzelheiten mitzuteilen.

Den absoluten Alkohol stellte ich aus dem käuflichen 96prozentigen

dar, indem ich ihn mehrere Tage hindurch über gebranntem Kalk stehen liess und ihn nachher über einer frischen Menge Calciumoxyd abdestillierte. Zur Kontrolle, ob der Alkohol genügend absolut ist, habe ich die Bestimmung des spezifischen Gewichts benutzt, woraus sich ergab, dass der von mir benutzte Alkohol rund ausgedrückt 99·7 prozentig war.

Das Brom stellte ich aus Bromkalium und bromsaurem Kalium mittels Schwefelsäure dar. Das ausgeschiedene Brom destillierte ich aus einem rein aus Glas bestehenden Apparate in Bromkalium und bromsaures Kalium haltiges Wasser über, wusch das Brom mit Bromkalium und bromsaures Kalium haltigem Wasser gut aus, trocknete es zuerst mit Schwefelsäure, dann mit Baryumoxyd, und zuletzt destillierte ich es von letzterem ab. 0·2203 g des auf diese Weise erhaltenen Broms wog ich in einem durch einen eingeriebenen Stöpsel lose verschliessbaren Glaskügelchen ab, warf das letztere in überschüssige Jodkaliumlösung, welche in einem Messkolben von 250 ccm enthalten war, und füllte diese mit destilliertem Wasser bis zur Marke. In 25 ccm der auf diese Weise bereiteten Lösung bestimmte ich die ausgeschiedene Jodmenge mittels ca. $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$, dessen Titer ich mittels aus chemisch reinem Jod und Jodkalium verfertigter $^1/_{100}$-norm. Jodlösung genau festgestellt hatte. Die auf diese Weise gefundene Brommenge unterschied sich nur sehr wenig (sie war um 0·18$^0/_0$ grösser) von der direkt abgewogenen Menge, so dass das Brom als chemisch reines betrachtet werden konnte.

Die Thiosulfatlösung wurde zum Titrieren in etwa $^1/_{50}$-, bezw. $^1/_{200}$-norm. Konzentrationen benutzt, und ihren Gehalt bestimmte ich alltäglich mittels $^1/_{100}$-norm. Jodlösung. Zur Bereitung der $^1/_{100}$-norm. Jodlösung benutzte ich das Mercksche zweimal umsublimierte „chemisch reine" Jod und das ebenso bezeichnete Jodkalium. Die Reinheit des Jods kontrollierte ich — mit Vermittelung der $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung — mittels $^1/_{20}$-norm. Kaliumbijodatlösung, die ich durch Auflösung von, nach Vorschrift Thans dargestelltem, dreimal umkrystallisiertem $KH(JO_3)_2$ bereitet habe. Durch bekannte qualitative Proben überzeugte ich mich auch, dass das Jodkalium genügend rein war.

Die nach der Methode Volhards ausgeführten Titrationen von Bromwasserstoff benutzte $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung bereitete ich durch Auflösen von Merckschem chemisch reinem „Argent. nitric. cryst.", und von der Richtigkeit der Lösung überzeugte ich mich durch Gehaltbestimmung einer abgemessenen Menge chemisch reinen Bromkaliums.

Die zur Titration des Säuregehaltes angewandte, ca. $^1/_{20}$-norm. Barytlösung wurde auf ihren Gehalt durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator alltäglich geprüft. Die zuletzt genannte Lösung habe ich mittels gut ausgeglühtem, chemisch reinem „Natrium carb. siccum" eingestellt. Die Richtigkeit des Titergehaltes der Barytlösung (also indirekt auch die der $^1/_{20}$-norm. HCl) habe ich mittels Kaliumbijodatlösung kontrolliert und richtig gefunden, ausserdem habe ich die Richtigkeit der $^1/_{20}$-norm. HCl auch auf direktem Wege durch $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$ geprüft.

Die beiden benutzten Messgefässe (Messkolben, Pipetten, Büretten) waren sorgfältig kalibriert, und vor Benutzung wurden aus allen Glasgefässen die in Wasser löslichen, eine alkalische Reaktion verursachenden Alkalisilikate entfernt.

Der benutzte Thermostat hatte einen Inhalt von etwa 50 Litern und war im wesentlichen nach der Vorschrift von Ostwald ausgerüstet[1]). Am Thermoregulator liess ich den Glashahn ganz weg, wodurch ich erreichte, dass die durch diesen (unvollständiges Schliessen) verursachten Temperaturschwankungen ausblieben, und die Temperaturschwankung mehrere Wochen hindurch sich auf nur wenige Hundertstel Grade ($\pm$ 0·03°) reduzierte. Der Rührapparat des Thermostats wurde durch einen Heissluftmotor in Bewegung erhalten. Meine gesamten Messungen sind bei 25·00° ($\pm$ 0·03)° gemacht, und das Medium, in welchem der Umsatz vor sich ging, bereitete ich immer durch Vermischen von $^4/_5$ Volum absoluten Alkohols mit $^1/_5$ Volum Wasser. Das benutzte, direkt in $^1/_{10}$° geteilte Thermometer war auf die Richtigkeit seiner Angaben von der deutschen physik.-technischen Reichsanstalt geprüft.

Kapitel VII.

Bestimmung des Wertes der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten.

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes von in Alkohol gelöstem Brom muss, wie ich es in Kapitel V abgeleitet habe, im Sinne der folgenden transcendenten Gleichung erfolgen:

$$\frac{1}{t-t_0}\left[\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}-\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}-\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}\right]=k=\text{konst.,} \quad (1a)$$

[1]) Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen S. 70 (1893).

wo:
$$c = \frac{\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)}{2},$$

$$c_0 = \frac{\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T_0)^2 + 2KT_0} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T_0)}{2},$$

in welchen Gleichungen c_0 die Konzentration des aktiven Broms (in Molen), T_0 den Titergehalt (Normalität) der gesamten Brommenge (am Anfange der Reaktion) zur Zeit t_0, c und T die betreffenden Grössen zur laufenden Zeit t bedeutet. Die Grösse Σ, welche die Summe des Brom- und Säuretiters (ausgedrückt durch den Normalgehalt) bezeichnet, bleibt während der Dauer jedes einzelnen Versuches konstant; sie kann deshalb nur durch Veränderung der Anfangsbedingungen des Versuchs geändert werden, hat also den Charakter eines Parameters. Die Grösse K in der Gleichung (1a) bezeichnet die Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids oder — mit anderen Worten — die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$HBr_3 \rightleftarrows HBr + Br_2;$$

die Grösse k in der obigen Gleichung stellt endlich die Geschwindigkeitskonstante der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol vor.

Ausser dem K können alle übrigen in der zuletzt erwähnten Gleichung vorkommenden Grössen entweder durch den Versuch direkt bestimmt (wie Σ, t, T, t_0 und T_0) oder aber aus den Versuchsdaten berechnet werden (wie c, c_0 und k); um aber den Wert von k berechnen zu können, muss uns zuerst der Wert von K bekannt sein. Prinzipiell steht der gleichzeitigen Bestimmung von K und k keine Schwierigkeit entgegen; da nämlich die Gleichung (1a) für jeden Augenblick gültig ist, so können wir für die Zeitpunkte t_1 und t_2 — wenn die zugehörigen Werte von c und T durch c_1 und T_1, bezw. durch c_2 und T_2 bezeichnet werden — schreiben:

$$\frac{1}{t_1 - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c_1} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c_1 + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c_1}{c_1 + \frac{K}{3}}\right] = k, \quad (\alpha)$$

$$\frac{1}{t_2 - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c_2} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c_2 + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c_2}{c_2 + \frac{K}{3}}\right] = k, \quad (\beta)$$

wodurch uns die zur Berechnung von zwei Unbekannten (k und K) nötige und auch genügende Anzahl von Gleichungen zu Gebote steht. Da aber diese Gleichungen transcendenter Natur sind, sind sie nur

durch langwieriges und ermüdendes Probieren lösbar; zu dem Zwecke müssten wir nämlich durch Probieren einen solchen Wert für K ausfindig machen, bei dessen Substitution in die Gleichungen (α) und (β) diese denselben Wert ($= k$) ergeben.

Unterwerfen wir aber die Gleichung (1a) einer näheren Betrachtung, so ergiebt sich, dass sie in gewissen Grenzfällen eine sehr einfache Gestalt annimmt, worauf ein viel schneller zum Ziele führendes Verfahren zur Berechnung von K und k begründet werden kann. Gehen wir nämlich von einer sehr niedrigen Anfangskonzentration des Broms aus (die Anfangskonzentration von HBr gleich 0 gewählt), dann kann, vorausgesetzt natürlich, dass der Wert von K nicht sehr klein ist, was gleichbedeutend wäre mit der Annahme, dass HBr_3 in Lösungen mittlerer Konzentration nur in ausserordentlich geringem Grade dissociiert ist, was aber nach dem Werte der Konstanten für die wässerige Lösung ($K = 0{\cdot}06$) nicht zu erwarten ist — das zweite und dritte Glied der linken Seite der Gleichung (1a) einen gegenüber dem ersten Gliede sehr geringen Wert haben, ausserdem wird in diesem Falle der neben dem Logarithmus des ersten Gliedes stehende Faktor $\frac{\Sigma + K}{K}$ angenähert der Einheit gleich sein, so dass angenähert statt (1a) geschrieben werden kann:

$$\frac{t}{t - t_0} \log \frac{c_0}{c} = k.$$

Schreiben wir ferner die Gleichung:

$$c = {}^1/_2 \left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)\right],$$

in einer anderen Gestalt:

$$c(c + \Sigma + K - {}^3/_2 T) = K \cdot \frac{T}{2}, \tag{1b}$$

so ist leicht zu bemerken, dass für den obigen Fall annähernd zugleich auch die folgende Gleichung zutrifft:

$$c = \frac{T}{2}.$$

Aus alle dem folgt, dass die Umwandlung von Brom in sehr verdünnter Lösung sehr angenähert nach dem monomolekularen Typus erfolgen muss; studieren wir also den zeitlichen Verlauf der Reaktion in einer solchen sehr verdünnten Lösung, so werden wir den angenäherten Wert der Geschwindigkeitskonstanten erhalten mittels der Gleichung:

$$\frac{1}{t - t_0} \log \frac{T_0}{T} = k.$$

Ich habe die Umwandlung des Broms zu diesem Zwecke in etwa $^1/_{1000}$-norm. Lösung studiert. Das Versuchsverfahren war das folgende: 400 ccm absoluten Alkohol vermischte ich mit 95 ccm Wasser, und nachdem das Gemisch im Thermostat die Temperatur von 25° angenommen hatte, setzte ich 5 ccm $^1/_{10}$-norm. Bromwasser zu. Von diesem Reaktionsgemische nahm ich mittels schnell laufender Pipette Anteile von 50 ccm heraus, liess sie in 5 ccm $^1/_{10}$-norm. KJ hineinfliessen und notierte die Zeit. Alsdann titrierte ich das ausgeschiedene Jod möglichst schnell mit $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Stärke als Indikator habe ich bei dieser Titration nicht angewandt. Es wäre nämlich nötig gewesen, die auspipettierten Anteile mit einer grossen Menge Wasser zu verdünnen, damit die Stärke das Jod in Gegenwart von Alkohol angebe, dadurch würde aber, wie ich experimentell fand, die Bestimmung des Endpunktes der Titration unsicherer (welche Unsicherheit wahrscheinlich durch die oxydierende Wirkung des in Wasser gelösten Sauerstoffs verursacht wurde), als wenn zu obigem Zwecke die Farbe des Jods benutzt wird. Die erste Titration führte ich eine Minute nach dem Zusatz von Bromlösung aus ($t_0 = 1$). Nach dem vollzogenen Umsatze bestimmte ich den Wert von Σ durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$.

Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar bezeichnet $t - t_0$ in der ersten Spalte die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten, T' die Anzahl ccm bei der Titration verbrauchter $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung, während die folgende, dritte Spalte den Normalgehalt des Broms und die letzte den (annähernden) Wert der Geschwindigkeitskonstanten angiebt.

$\Sigma = 0{\cdot}00088$ Tabelle 11. $t_0 = 1$

$t - t_0$	T'	T	$k = \frac{1}{t - t_0} \cdot \log \frac{T_0}{T}$
0	6·78	0·000678	—
3	5·10	0·000510	0·095
6	3·90	0·000390	0·092
10	2·62	0·000262	0·095
15	1·54	0·000154	0·098
20	0·97	0·000097	0·099
25	0·59	0·000059	0·097
			Mittel 0·096

Diese Versuchsdaten beweisen, dass der Umsatz von Brom bei grosser Verdünnung thatsächlich nach monomolekularem Typus erfolgt, und dass der angenäherte Wert der Geschwindigkeitskonstanten gleich 0·096 ist.

Nachdem dieser angenäherte Wert bekannt geworden ist, können wir den angenäherten und nachher den genauen Wert der Gleichgewichtskonstanten durch folgende Überlegungen berechnen.

Machen wir die Anfangskonzentration des Bromwasserstoffs gegenüber der des Broms relativ sehr gross, z. B. die erste gleich 0·5-norm. und die zweite von gleicher Zeit etwa 0·01-norm. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes muss alsdann ebenfalls nach dem monomolekularen Typus erfolgen, nur mit einer viel geringeren Geschwindigkeit, als im vorher studierten Falle. In diesem Falle können wir nämlich anstatt (Ib) mit Annäherung schreiben:

$$c = \frac{K}{\Sigma} \cdot \frac{T}{2},$$

und anstatt (Ia), aber ebenfalls nur annäherungsweise:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T} = k,$$

woraus:

$$K = \frac{1}{t - t_0} \cdot \frac{\Sigma}{k} \log \frac{T_0}{T}.$$

Um mit Hilfe dieser Gleichung den annähernden Wert der Gleichgewichtskonstanten zu bestimmten, führte ich den folgenden Versuch aus. 80 ccm absoluten Alkohol vermischte ich mit 16 ccm einer circa 2·5-norm. wässerigen Bromwasserstofflösung, sowie mit 4 ccm einer Lösung vom selben HBr-Gehalt, welche aber ausserdem in Bezug auf Brom 0·25-norm. war. Titriert wurden mit $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$ (unter Anwendung von Stärke als Indikator) je 10 ccm des Reaktionsgemisches nach Zusatz eines gut (auf etwa 5°) abgekühlten Gemisches von 5 ccm $^1/_{10}$-norm. KJ, 5 ccm 0·95 norm. $KHCO_3$ und 40 ccm Wasser. Zusatz einer zur Neutralisation von HBr beinahe genügenden Menge $KHCO_3$ und Abkühlen erwies sich deshalb für nötig, weil sich, wenn dies versäumt wird, in Spuren Jod ausscheidet, und dieser Umstand die Bestimmung des Endpunktes der Titration unsicher macht. Aus diesem Grunde habe ich Zusatz von $KHCO_3$ immer angewandt, als ich Jod im grossen Überschusse von HBr titrierte. Den Wert von Σ habe ich durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$ bestimmt, nachdem praktisch die gesamte Brommenge sich umgesetzt hatte, was nach drei Tagen (vom Anfang der Reaktion gerechnet) erfolgte. Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle 12. zusammengestellt (siehe S. 586).

Dieser angenäherte Wert der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = 0{\cdot}0048,$$

ist — da es sich nur um eine Korrektur handelt — genügend genau.

um aus den Versuchsdaten der Tabelle 11. mit Hilfe der Gleichung (Ia) den genauen Wert der Geschwindigkeitskonstanten k zu berechnen. Die Resultate dieser Rechnung sind in der weiter unten folgenden Tabelle 13. zusammengestellt.

$\Sigma = 0{\cdot}546$ Tabelle 12. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T'	T	$k = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	20·15	0·01007	—
200	17·05	0·00852	0·0047
280	15·92	0·00796	0·0048
360	14·82	0·00741	0·0048
540	12·50	0·00625	0·0050
1420	5·75	0·00287	0·0050
1900	3·85	0·00192	0·0049
			Mittel 0·0048

$\Sigma = 0{\cdot}00088$ Tabelle 13.

$t - t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}$
0	0·000678	0·000325	—	—	—
3	0·000510	0·000236	0·384	0·044	0·029
6	0·000390	0·000176	0·736	0·075	0·064
10	0·000262	0·000115	1·246	0·108	0·094
15	0·000154	0·000066	1·913	0·135	0·120
20	0·000097	0·000041	2·484	0·149	0·133
25	0·000059	0·000025	3·077	0·158	0·142

Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten ist also im Mittel:

$$k = 0{\cdot}107.$$

Mit Hilfe dieses Wertes ergeben die Versuchsdaten der Tabelle 12. die folgenden Werte für die Gleichgewichtskonstante.

$\Sigma = 0{\cdot}546.$ Tabelle 14. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$K = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	0·01007	—
200	0·00852	0·00427
280	0·00796	0·00430
360	0·00741	0·00435
540	0·00625	0·00451
1420	0·00287	0·00451
1900	0·00192	0·00443
		Mittel 0·00441

[1] $^1/_2 \sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)$.

Als endgültiger Wert für die Gleichgewichtskonstante folgt hieraus:

$$K = 0{\cdot}00441.$$

Kapitel VIII.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Theorie ausgeführte Messungen.

I. Versuchsreihe. Bei dieser Versuchsreihe war die Anfangskonzentration des Bromwasserstoffs (sehr nahe) gleich 0, und die Anfangskonzentration des Broms variierte von 0·002 bis 0·1-norm. Die Resultate meiner Versuche sowie meiner Berechnungen sind in den folgenden sechs Tabellen zusammengestellt.

(Siehe Seite 588—591.)

Tabelle 13. $t_0 = 1$

$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$
—
0·104
0·100
0·104
0·110
0·110
0·111
Mittel 0·107

Aus der letzten Spalte dieser Tabellen folgt, dass die Reaktion thatsächlich in der Weise verläuft, wie es die Theorie verlangt, denn die Schwankungen in dem Werte von k sind nicht von grösserem Betrage, als welcher von den Versuchsfehlern herrühren kann. Die Berechnung von k geschah nämlich aus fünf, durch den Versuch bestimmten, also mit einem Fehler behafteten Grössen, nämlich aus den Werten von Σ, T_0, T, K und $t - t_0$, und es könnten infolgedessen ungünstigsten Falls — wie wir uns durch eine Proberechnung überzeugen können — im Werte des Resultats noch grössere Schwankungen auftreten, als sich in den vorigen Tabellen zeigen. Aus dieser Versuchsreihe folgt als wahrscheinlicher Wert für k:

$$k = 0{\cdot}104.$$

$t-t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}$
$\Sigma = 0·00178$			Tabelle 15.		
0	0·001475	0·00696	—	—	—
3	1136	502	0·459	0·100	0·071
6	836	348	0·973	0·187	0·139
10	591	235	1·524	0·256	0·196
15	391	150	2·154	0·311	0·245
20	252	94	2·908	0·348	0·279
25	0·000144	0·00052	3·628	0·378	0·307
$\Sigma = 0·00445$			Tabelle 16.		
0	0·00413	0·001965	—	—	—
3	315	1281	0·860	0·373	0·178
6	254	917	1·567	0·610	0·314
10	200	675	2·147	0·789	0·430
15	147	455	2·940	0·971	0·562
25	82	230	4·310	1·179	0·732
29	0·00068	0·000186	4·737	1·223	0·770
$\Sigma = 0·00940$			Tabelle 17.		
0	0·00849	0·00382	—	—	—
4	629	213	1·829	1·077	0·365
6	558	172	2·499	1·416	0·511
10	449	120	3·632	1·913	0·763
15	356	83	4·792	2·331	1·010
20	305	63	5·655	2·520	1·136
60	0·00060	0·000102	11·347	3·400	1·842
$\Sigma = 0·0178$			Tabelle 18.		
0	0·01612	0·00703	—	—	—
4	1210	352	3·494	2·560	0·565
10	882	179	6·891	4·563	1·202
15	739	131	8·463	5·312	1·654
25	543	80	10·916	6·255	2·200
40	358	45	13·868	7·058	2·758
60	209	24	17·014	7·598	3·192
120	0·00058	0·00006	24·000	8·121	3·662

II. Versuchsreihe. Bei dieser Versuchsreihe änderte ich mit der Anfangskonzentration des Broms zugleich auch die des Bromwasserstoffs, aber das Verhältnis dieser (in Molen ausgedrückt gedachten)

[1] $^1/_2\left[\sqrt{(\Sigma+K-{}^3/_2T)^2+2KT}-(\Sigma+K-{}^3/_2T)\right]$.

$$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma - K}{K}\log\frac{c_0}{3} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$$

Tabelle 15. $t_0 = 1$

—
0·096
0·108
0·107
0·100
0·114
0·117
Mittel 0·107

Tabelle 16. $t_0 = 1$

—
0·103
0·107
0·093
0·094
0·096
0·095
Mittel 0·098

Tabelle 17. $t_0 = 1$

—
0·097
0·095
0·096
0·097
0·100
0·098
Mittel 0·097

Tabelle 18. $t_0 = 1$

—
0·092
0·104
0·100
0·098
0·101
0·104
0·102
Mittel 0·100

Konzentrationen war immer sehr nahe gleich der Einheit, das Verhältnis $\frac{\Sigma - T_0}{T_0}$ also gleich $^1/_2$ gewählt, während T_0 zwischen 0·005 und 0·04-normal variierte (siehe Seite 590 und 591).

$\Sigma = 0{\cdot}0513$

Tabelle 19.

$t - t_0$	K	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·0431	0·001516	—	—	—
4	0·0333	0·000614	11·393	9·616	1·288
10	0·0282	0·000364	17·983	14·515	2·451
15	0·0248	0·000259	22·327	17·348	3·340
25	0·0207	0·000172	27·460	20·310	4·546
60	0·0122	0·000705	38·770	25·050	7·194
120	0·0061	0·000285	50·212	27·667	9·156

$\Sigma = 0{\cdot}1020$

Tabelle 20.

$t - t_0$	K	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·0869	0·03024	—	—	—
4	0·0696	0·01142	23·495	21·420	1·610
10	0·0591	0·00559	40·745	35·755	3·852
25	0·0468	0·00265	58·707	48·545	7·379
60	0·0335	0·00128	76·252	58·165	11·601
120	0·0205	0·00059	94·926	65·046	15·861
180	0·0135	0·00034	107·995	68·090	18·698
250	0·0090	0·00021	119·715	69·893	20·152

$\Sigma = 0{\cdot}0075$

Tabelle 21. II. Versuchs

$t - t_0$	K	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·00500	0·00178	—	—	—
5	0·00335	0·00094	1·717	0·706	0·372
10	0·00259	0·00063	2·798	1·033	0·585
15	0·00202	0·00048	3·564	1·215	0·718
30	0·00105	0·00022	5·061	1·551	0·990

$\Sigma = 0{\cdot}0150$

Tabelle 22.

$t - t_0$	K	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·00732	0·001608	—	—	—
5	0·00572	0·001060	1·834	0·797	0·420
10	0·00472	0·000793	3·112	1·252	0·700
15	0·00389	0·000605	4·304	1·604	0·939
25	0·00275	0·000386	6·281	2·058	1·279
35	0·00204	0·000270	7·855	2·330	1·494
55	0·00117	0·000145	10·592	2·624	1·760

$\Sigma = 0{\cdot}0300$

Tabelle 23.

$t - t_0$	K	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·01630	0·002813	—	—	—
5	0·01394	0·001985	2·720	1·605	0·614
10	0·01080	0·001225	6·487	3·458	1·453
25	0·00866	0·00 857	9·275	4·557	2·155
35	0·00704	0·00 633	11·640	5·313	2·657
55	0·00469	0·00 372	15·788	6·304	3·397
75	0·00330	0·00 245	19·047	6·838	3·838
135	0·00091	0·000060	30·027	9·410	4·613

[1] $\frac{1}{2}\left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)\right]$.

$$k = \frac{1}{t-t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 \Sigma}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$$

Tabelle 19. $t_0 = 1$

—
0·122
0·102
0·109
0·104
0·109
0·111
Mittel 0·109

Tabelle 20. $t_0 = 5$

—
0·116
0·114
0·111
0·108
0·116
0·118
0·117
Mittel 0·114

reihe.

Tabelle 21. $t_0 = 0$

—
0·128
0·118
0·109
0·104
Mittel 0·114

Tabelle 22. $t_0 = 5$

—
0·123
0·116
0·117
0·113
0·118
0·113
Mittel 0·117

Tabelle 23. $t_0 = 5$

—
0·100
0·112
0·102
0·105
0·110
0·112
0·118
Mittel 0·109

Tabelle 24.

$\Sigma = 0{\cdot}0600$

$t - t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·0337	0·00410	—	—	—
4	0·0307	0·00315	3·876	2·687	0·798
15	0·0248	0·00183	11·791	7·477	2·592
25	0·0212	0·00137	16·021	9·624	3·489
35	0·0184	0·00107	19·616	11·208	4·493
55	0·0138	0·00068	26·145	13·558	5·970
95	0·0085	0·00036	35·255	15·933	7·912

Die siebente Spalte dieser Tabellen beweist ebenfalls die Richtigkeit der Theorie. Der allgemeine Mittelwert dieser Versuchsreihe ist gleich:

$$k = 0{\cdot}111.$$

III. Versuchsreihe. Bei dieser Versuchsreihe war die Anfangskonzentration des Broms konstant (0·01-norm.) gewählt, während die des

Tabelle 25.

$\Sigma = 0{\cdot}035$

$t - t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·00997	0·000870	—	—	—
9	0·00867	0·000705	1·880	0·629	0·409
20	0·00765	0·000599	3·336	0·841	0·706
40	0·00587	0·000417	6·573	1·851	1·291
60	0·00452	0·000306	9·340	2·373	1·712
100	0·00267	0·000161	15·081	3·106	2·344
150	0·00138	0·000082	21·110	3·533	2·738
200	0·00066	0·000038	27·989	3·781	2·975

Tabelle 26.

$\Sigma = 0{\cdot}060$

$t - t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
0	0·00992	0·000487	—	—	—
20	0·00887	0·000379	3·663	0·824	0·626
40	0·00757	0·000310	6·599	1·353	1·068
62	0·00635	0·000253	9·566	1·818	1·456
90	0·00502	0·000193	13·522	2·324	1·895
150	0·00302	0·000110	21·733	3·054	2·558
210	0·00175	0·000062	30·107	3·636	2·974

[1] $^1/_2\left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)\right]$.

$$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$$

Tabelle 24. $t_0 = 5$

—
0·098
0·115
0·116
0·112
0·120
0·120
Mittel 0·113

Bromwasserstoffs zwischen 0·025—0·1-norm. variierte, und zwar in der Weise, dass der Wert des Verhältnisses $\frac{\Sigma - T_0}{T_0}$ bei den vier nacheinander ausgeführten Versuchen gleich 2·5, 5, 7·5 und endlich 10 war. Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

$$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{k}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$$

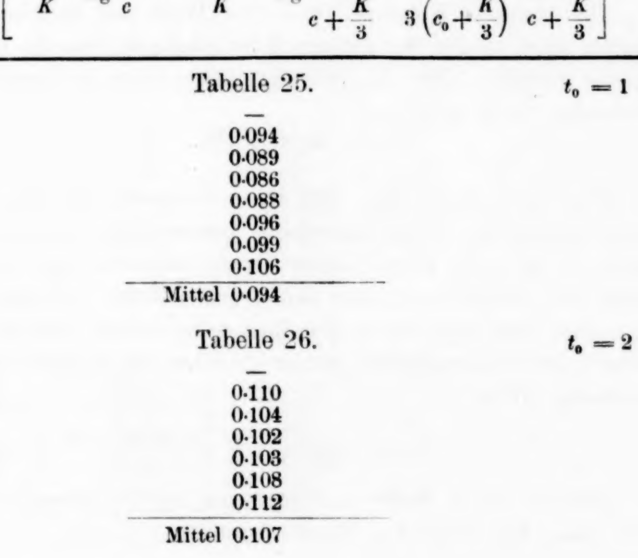


Tabelle 25. $t_0 = 1$

—
0·094
0·089
0·086
0·088
0·096
0·099
0·106
Mittel 0·094

Tabelle 26. $t_0 = 2$

—
0·110
0·104
0·102
0·103
0·108
0·112
Mittel 0·107

$t - t_0$	T	c [1]	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$	$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$
$\Sigma = 0.085$			Tabelle 27.		
0	0·01012	0·000299	—	—	—
20	0·00907	0·000262	2·640	0·410	0·375
43	0·00780	0·000221	6·130	0·899	0·782
63	0·00697	0·000181	10·134	1·372	1·208
110	0·00537	0·000145	14·675	1·817	1·617
140	0·00468	0·000128	17·203	2·027	1·814
200	0·00342	0·000089	24·572	2·520	2·283
310	0·00194	0·000049	36·469	3·039	2·790
448	0·00097	0·000025	50·320	3·357	3·107
$\Sigma = 0.110$			Tabelle 28.		
0	0·00995	0·000220	—	—	—
30	0·00882	0·000192	3·532	0·367	0·321
60	0·00722	0·000165	7·462	0·832	0·736
90	0·00690	0·000146	10·641	1·068	0·949
120	0·00610	0·000127	14·152	1·421	1·297
220	0·00392	0·000080	26·250	2·200	2·013
400	0·00202	0·000035	47·700	3·037	2·749

Die siebente Kolumne, d. i. der Wert der Geschwindigkeitskonstanten, zeigt wieder nur geringe Schwankungen, was die Richtigkeit der Theorie beweist. Die Geschwindigkeitskonstante ist nach dieser Versuchsreihe gleich 0·100:

$$k = 0{\cdot}100.$$

IV. Versuchsreihe. Bei dieser Versuchsreihe war die Anfangskonzentration des Bromwasserstoffs konstant (0·4-norm.) und im Vergleich zu der des Broms relativ gross, während die Anfangskonzentration des letzteren zwischen den Grenzen 0·005 — 0·02-norm. variierte. In diesem Falle muss nach der oben entwickelten Theorie der zeitliche Verlauf des Vorganges mit grosser Annäherung im Sinne der folgenden Gleichung erfolgen:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T} = k.$$

Wie die dritte Spalte der folgenden Tabelle beweist, hat der Versuch diese Folgerung der Theorie bestätigt.

[1] $^1/_2 \left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2 T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2 T)\right]$.

$$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$$

Tabelle 27. $t_0 = 2$

k
—
0·093
0·103
0·119
0·101
0·095
0·099
0·099
0·098
Mittel 0·101

Tabelle 28. $t_0 = 5$

k
—
0·095
0·098
0·096
0·097
0·100
0·105
Mittel 0·099

$\Sigma = 0·405$ Tabelle 29. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t - t_0}\cdot\frac{\Sigma}{K}\log\frac{T_0}{T}$
0	0·00484	—
120	0·00421	0·107
240	0·00367	0·105
350	0·00325	0·104
1220	0·00130	0·099
1400	0·00107	0·100
1580	0·00085	0·099
		Mittel 0·102

$\Sigma = 0·410$ Tabelle 30. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t - t_0}\cdot\frac{\Sigma}{K}\log\frac{T_0}{T}$
0	0·00985	—
140	0·00840	0·109
200	0·00793	0·100
320	0·00700	0·099
440	0·00625	0·097
570	0·00545	0·097
1620	0·00175	0·099
		Mittel 0·100

$\Sigma = 0·415$ Tabelle 31. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t - t_0}\cdot\frac{\Sigma}{K}\log\frac{T_0}{T}$
0	0·01495	—
120	0·01315	0·109
150	0·01265	0·104
280	0·01102	0·103
400	0·00975	0·102
520	0·00860	0·104
630	0·00765	0·104
		Mittel 0·106

$\Sigma = 0·420$ Tabelle 32. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t - t_0}\cdot\frac{\Sigma}{K}\log\frac{T_0}{T}$
0	0·01995	—
60	0·01875	0·106
120	0·01742	0·110
210	0·01580	0·107
320	0·01405	0·104
480	0·01180	0·103
1300	0·00491	0·102
		Mittel 0·105

Diese Daten geben im Mittel als Geschwindigkeitskonstante den folgenden Wert: $k = 0·104$.

V. Versuchsreihe. Bei dieser Versuchsreihe war die Anfangskonzentration des Broms immer dieselbe (0·005-norm.), und die des *HBr* variierte zwischen 0·4 — 0·1-norm., war also gegenüber der Konzentration des Broms ebenfalls relativ gross; in diesem Falle muss die einfache Gleichung:

$$k = \frac{1}{t - t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$$

ebenfalls gelten. Meine hierauf bezüglichen Versuchsdaten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

$\Sigma = 0{\cdot}105$ Tabelle 33. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	0·00482	—
60	0·00365	0·111
90	0·00320	0·109
120	0·00280	0·108
180	0·00207	0·111
240	0·00165	0·106
450	0·00067	0·105
		Mittel 0·109

$\Sigma = 0{\cdot}205$ Tabelle 34. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	0·00487	—
30	0·00455	0·107
100	0·00381	0·115
120	0·00364	0·113
200	0·00300	0·112
360	0·00209	0·109
420	0·00132	0·109
		Mittel 0·111

$\Sigma = 0{\cdot}305$ Tabelle 35. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	0·00482	—
80	0·00430	0·108
120	0·00402	0·101
180	0·00355	0·101
360	0·00274	0·106
480	0·00232	0·108
600	0·00200	0·101
		Mittel 0·106

$\Sigma = 0{\cdot}405$ Tabelle 36. $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$k = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$
0	0·00487	—
120	0·00415	0·107
240	0·00361	0·106
300	0·00341	0·102
360	0·00322	0·097
1210	0·00130	0·098
1440	0·00099	0·098
		Mittel 0·103

Die Reaktion verlief also wieder im Sinne der Theorie. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten ist nach dieser Versuchsreihe im Mittel 0·107, während alle fünf Versuchsreihen im Mittel

$$\underline{k = 0{\cdot}1052,}$$

ergeben, welcher als endgültiger Wert der Geschwindigkeitskonstanten bei 25° angenommen werden kann.

Kapitel IX.

Folgerungen der elektrolytischen Dissociationstheorie.

In wässerig-alkoholischen Lösungen ändert sich — wie wir aus Messungen Cohens wissen[1]) — die molekulare elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte bei grosser Verdünnung sehr wenig bei weiterer Verdünnung, woraus folgt, dass diese Stoffe in wässerigem

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 1 (1898).

Alkohol (bei grosser Verdünnung) ebenso wie in Wasser beinahe vollständig (also die verschiedenen starken Elektrolyte gleich) dissociiert sind. Das vor Augen haltend, wollen wir jetzt prüfen, zu welchen Folgerungen die Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation führt.

Vor allem kommen, was die Theorie des zeitlichen Verlaufes der Reaktion betrifft, zu den früheren Gleichungen:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc, \tag{1}$$

$$c = K\frac{c_{HBr_3}}{c_{HBr}}, \tag{2}$$

noch zwei neue Gleichungen hinzu, in welchen der elektrolytischen Dissociation von HBr_3, bezw. HBr Rechnung getragen wird, nämlich:

$$K_1 c_{HBr_3} = c_{H^\cdot} \,.\, c_{Br_3'}, \tag{3}$$

$$K_2 c_{HBr} = c_{H^\cdot} \,.\, c_{Br'}, \tag{4}$$

und wenn mit Hilfe der zwei letzten Gleichungen c_{HBr_3}, sowie c_{HBr} eliminiert wird, so folgt:

$$c = K\cdot\frac{K_2}{K_1}\cdot\frac{c_{Br_3'}}{c_{Br'}};$$

da aber nach Messungen Cohens mit Annäherung geschrieben werden kann:

$$K_1 = K_2,$$

folgen als Ausdruck dieser neuen Theorie die Gleichungen:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc, \tag{1'}$$

$$c = K\frac{c_{Br_3'}}{c_{Br'}}, \tag{2'}$$

während die ältere auf ihre Richtigkeit geprüfte Theorie die folgenden Gleichungen darstellen:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc, \tag{1}$$

$$c = K\frac{c_{HBr_3}}{c_{HBr}}. \tag{2a}$$

Anstatt der letzten Gleichung müssen wir — in Übereinstimmung mit der neuen Bezeichnungsweise — schreiben:

$$C = K\frac{c_{Br_3'} + c_{HBr_3}}{c_{Br'} + c_{HBr}}. \tag{2}$$

Da ich den Verlauf der Reaktion nur in sehr verdünnten Lösungen verfolgt habe, und die elektrolytische Dissociation unter diesen Umständen beinahe vollständig ist, kann sich die Summe der Br_3'-Mole und undissociierten HBr_3-Mole von der Anzahl der Br_3'-Mole allein, sowie die Summe $c_{Br'} + c_{HBr}$ von der ersten Summe allein nur sehr wenig unterscheiden, woraus folgt, dass die Gleichungen (2') und (2) im wesentlichen für c denselben Wert ergeben müssen; wir werden also bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation zu einer

Theorie geführt, welche bei sehr grosser Verdünnung mit der älteren auf ihre Richtigkeit geprüften Theorie identisch ist.

Bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation kommen wir aber nicht nur in keinen Gegensatz mit den experimentellen Thatsachen, sondern wir werden im Gegenteil dabei zu Konsequenzen geführt, welche man auf Grund der älteren Auffassung nicht voraussehen könnte.

Aus der Gleichung (2′) ist nämlich ersichtlich, dass die aktive Brommenge neben der Konzentration der Tribromionen von der Konzentration der Bromionen und nicht speziell von der des Bromwasserstoffs abhängt. Daraus folgt, dass, wenn wir vor dem Zusatze des Broms irgend ein (Alkali-)Bromid in derselben (Mol-)Konzentration auflösen, der zeitliche Verlauf der Reaktion — unabhängig von der Natur des Bromids — im wesentlichen der gleiche sein wird, da ja die verschiedenen (Alkali-)Bromide gleich dissociiert sind.

Zur Prüfung dieser Folgerung liess ich Brom (in 0·005-norm. Konzentration) in zwei parallelen Versuchen einerseits in Gegenwart von $^1/_{10}$-norm. *LiBr*, andererseits von $^1/_{10}$-norm. NH_4Br einwirken. Meine Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen 37. und 38. zusammengestellt.

Aus diesen Versuchsdaten sieht man, dass der Wert der Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von 0·1-norm. Lithiumbromid oder Ammoniumbromid sich in der That nur wenig unterscheidet von dem Werte, den wir in Gegenwart von $^1/_{10}$-norm. *HBr* erhalten haben.

Tabelle 37. $\Sigma = 0{\cdot}1061$, $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$= \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$	Bemerkung
0	0·00535	—	In Gegenwart von Lithiumbromid
46	455	0·097	
60	422	0·098	
120	319	0·103	
180	245	0·104	
300	140	0·107	
450	0·00074	0·105	
		Mittel 0·104	

Tabelle 38. $\Sigma = 0{\cdot}1045$, $t_0 = 2$

$t - t_0$	T	$= \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{\Sigma}{K} \log \frac{T_0}{T}$	Bemerkung
0	0·00530	—	In Gegenwart von Ammoniumbromid
40	420	0·133	
60	381	0·128	
120	270	0·133	
180	189	0·135	
240	133	0·136	
400	0·00062	0·126	
		Mittel 0·131	

Zu einer anderen Konsequenz der elektrolytischen Dissociationstheorie werden wir in folgender Weise geführt.

Die Ursache des vom monomolekularen Typus abweichenden Verlaufs der Reaktion ist nach jener Theorie darin zu suchen, dass die während der Reaktion entstandenen Bromionen sich teilweise mit den Br_2-Molen zu Tribromionen verbinden:

$$Br + Br_2 \rightleftarrows Br_3,$$

und dadurch einen Teil des Broms inaktivieren. Daraus folgt, dass, wenn wir dem Reaktionsmedium vor Zusatz des Broms oder mit diesem gleichzeitig einen solchen Stoff zusetzen, der die Bromionen etwa durch Addition zu binden vermag, die Reaktion alsdann nach monomolekularem Typus verlaufen muss auch im Falle einer solchen Anfangskonzentration, bei welcher sonst der Umsatz schon ganz vom monomolekularen Typus abweichend verläuft, wie z. B. bei 0·01-norm. Bromkonzentration. Eine Verbindung von dieser Eigenschaft ist z. B. das Merkuribromid. Diese Verbindung ist in wässeriger Lösung — wie ich in einer meiner Arbeiten nachgewiesen habe[1]) — in sehr geringem Grade elektrolytisch dissociiert und hat die Fähigkeit, die Bromionen im Sinne der Gleichung:

$$HgBr_2 + 2Br = HgBr_4$$

zu binden. Analog kann man folgern, dass sie diese Eigenschaft auch in wässerigem Alkohol zeigen wird.

Wie aus den folgenden drei Tabellen ersichtlich ist, bestätigt der Versuch diese Folgerungen der Dissociationstheorie ebenfalls, indem die Reaktion in Gegenwart von überschüssigem $HgBr_2$ ganz nach dem monomolekularen Typus mit dem schon bekannten Werte der Geschwindigkeitskonstanten verläuft.

Tabelle 39. $t_0 = 1$

$t - t_0$	T	$\frac{1}{t-t_0} \log \frac{T_0}{T}$	Bemerkung
0	0·00872	—	Anfangskonzentration des Merkuribromids 0·1-n., die des Broms 0·01-norm.
2	717	0·099	
4	585	0·101	
7	435	0·112	
10	314	0·102	
15	170	0·110	
20	94	0·111	
25	50	0·114	
30	0·00029	0·113	
		Mittel 0·108	

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 299 (1893).

$t-t_0$	T	$\frac{1}{t-t_0}\log\frac{T_0}{T}$	Bemerkung
		Tabelle 40.	$t_0 = 1$
0	0·00872	—	
2	715	0·101	Anfangskonzentration des Merkuribromids 0·0625-n., die des Broms 0·01-norm.
4	592	0·097	
7	431	0·101	
10	316	0·102	
15	186	0·103	
20	107	0·105	
25	067	0·103	
30	0·00042	0·101	
		Mittel 0·102	
		Tabelle 41.	$t_0 = 1$
0	0·01027	—	
2	845	0·098	Anfangskonzentration des Merkuribromids 0·1-norm., die des Broms 0·12-norm.
4	690	0·099	
6	567	0·099	
10	365	0·103	
15	213	0·107	
20	127	0·106	
25	80	0·102	
30	0·00047	0·102	
		Mittel 0·102	

Kapitel X.

Zusammenfassung.

Brom zersetzt Äthylalkohol mit messbarer Geschwindigkeit im Sinne der Gleichung:

$$2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow C_2H_3O_2C_2H_5 + 4HBr. \qquad (1)$$

Diese Reaktion ist bei grossem Überschusse des Alkohols, wenn nämlich dieser (neben $^1/_5$ Volum Wasser) zugleich auch das Reaktionsmedium bildet, von erster Ordnung (monomolekular), aber von einer störenden Wirkung begleitet, welche daher rührt, dass der infolge des Umsatzes entstehende HBr einen Teil des Broms im Sinne der Gleichung:

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3 \qquad (2)$$

bindet und dadurch inaktiviert.

Diese zweite Reaktion verläuft mit einer im Vergleich zur ersteren unendlich grossen Geschwindigkeit, woraus folgt, dass die Gleichgewichtsbedingung für diese zweite Reaktion in jedem Augenblicke erfüllt sein muss.

Das Gesetz des zeitlichen Verlaufs des ersten Vorganges stellen die beiden Gleichungen:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc,$$

$$c = K\frac{c_{HBr_3}}{c_{HBr}}$$

dar, wo $-\frac{dc_1}{dt}$ die Geschwindigkeit der ersten Umwandlung, k ihre Geschwindigkeitskonstante, K die Gleichgewichtskonstante der zweiten Reaktion bezeichnet, während c die Konzentration des aktiven Broms (und nicht des gesamten, durch Titration gefundenen Broms) bedeutet. Die Zeichen c_{HBr_3} und c_{HBr} sind von selbst verständlich.

Die das Gesetz des zeitlichen Verlaufs des ersten Vorganges ausdrückende Gleichung lautet in integrierter Form:

$$\frac{1}{t-t_0}\left[\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma+{}^2/_3K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}} - \frac{\Sigma+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}\right] = k,$$

wo c_0 die Konzentration des aktiven Broms (ausgedrückt in Molen pro Liter) zur Zeit t_0 (am Anfange der Reaktion), c diejenige zur Zeit t bezeichnet, während die Werte c_0 und c aus den Gleichungen:

$$c_0 = \frac{\sqrt{(\Sigma+K-{}^3/_2T_0)^2+2KT_0}-(\Sigma+K-{}^3/_2T_0)}{2},$$

$$c = \frac{\sqrt{(\Sigma+K-{}^3/_2T)^2+2KT}-(\Sigma+K-{}^3/_2T)}{2}$$

zu berechnen sind, in welchen T_0 den durch Normalgehalt ausgedrückten Bromgehalt zur Zeit t_0, T denjenigen zur Zeit t bezeichnet, während Σ die Summe des Brom- und Säuretiters (ebenfalls durch Normalgehalt ausgedrückt) darstellt.

Der Wert der Geschwindigkeits- (k), bezw. der Gleichgewichtskonstanten (K) ist, wenn wir zum Ausdruck der Konzentration die obigen Einheiten und als Zeiteinheit die Minute wählen, bei 25° der folgende:

$$k = 0{\cdot}1052,$$

$$K = 0{\cdot}00441.$$

Die Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation führt — grosse Verdünnung vorausgesetzt, wie dies bei den von mir ausgeführten Versuchen der Fall war — zu einer mit der obigen im wesentlichen übereinstimmenden Theorie, sie führt aber zugleich zu zwei solchen durch den Versuch bestätigten Folgerungen, welche man ohne die Theorie der elektrolytischen Dissociation nicht voraussehen könnte.

Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte.

Von

Karl Drucker.

Die Prüfung der van't Hoffschen und verwandten Sätze über die Statik wässeriger Lösungen von starken Elektrolyten hat man bisher fast ausschliesslich an Substanzen binärer Konstitution vorgenommen. Für ihre Anwendung auf ternäre Elektrolyte liegen dagegen nur wenige Arbeiten vor, hauptsächlich zu nennen sind hier eine Arbeit von Calame[1]) und eine von Noyes[2]), die sich beide auf Substanzen des Typus AB_2 beziehen. Calame hat für Salze der einfachen aliphatischen Carbonsäuren aus Gefrierpunktsmessungen und Leitfähigkeitsuntersuchungen den Dissociationsgrad α zu bestimmen versucht, wesentlich ist dabei seine Annahme des Dissociationsschemas:

$$AB_2 \rightleftarrows A^{\cdot\cdot} + 2B',$$

während die Resultate deutlich die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung darthun, und die Notwendigkeit der Annahme einer Stufendissociation ziemlich klar hervortritt.

Die Resultate von Noyes sind wesentlich qualitativer Natur, indem er für $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ eine gleiche Grösse der Löslichkeitsdepression von $TlCl$ findet und daraus auf Gleichheit der Dissociationsverhältnisse der fünf Salze schliesst, der Berechnung von α tritt aber wieder die Unkenntnis der Stufendissociationen hindernd entgegen.

Es scheint somit, als ob dieser Komplikation wegen nur dann auf eindeutige Resultate zu hoffen sei, wenn man die Konzentration jedes der vorhandenen Ionen auf unabhängigem Wege zu bestimmen vermag. Da nun ausserdem bei vielen Elektrolyten noch das Vorhandensein von Komplexen als erschwerendes Moment hinzutritt, so erscheint gegenwärtig eine Erörterung dieser Verhältnisse, sofern sie keine Methode zur Erlangung jener Experimentaldaten zeigt, von vornherein nicht eben förderlich.

Wenn nun auch nicht bestritten werden soll, dass zur Kenntnis

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 404 (1898). [2]) Diese Zeitschr. **9**, 617 (1892).

sämtlicher für eine Lösung eines polyvalenten Elektrolyten in Betracht kommenden Dissociationsisothermen die der sämtlichen massgebenden Partialkonzentrationen erforderlich ist, so lassen sich gewisse Ergebnisse doch schon mit weniger Daten erzielen.

Es ist nämlich möglich, allein mit den Konzentrationen der beiden extremen Ionen $A^{\cdot\cdot}$ und B' Formeln zu finden, die zwar nicht jene detaillierte Kenntnis ermöglichen, wohl aber gestatten, Konstante zu isolieren und aus dem Verhalten dieser Grössen bei der Variation von $A^{\cdot\cdot}$ und B' in der üblichen Weise auf die Zulässigkeit der gemachten Voraussetzungen zu schliessen. Diese Voraussetzungen sind einmal das Massenwirkungsgesetz und zweitens die Gesetze verdünnter Lösungen.

Es ist in jüngster Zeit durch die Ergebnisse der zur Untersuchung der Abweichung starker Elektrolyte von diesen Gesetzen angestellten Untersuchungen zweifelhaft geworden, ob es zulässig ist, auch bei nur mässigen Konzentrationen (0·1 — 0·01) die Lösungsgesetze als zutreffend zu betrachten. Diese Untersuchungen wurden, um die schwierige Frage experimentell möglichst einfach zu gestalten, mit binären Elektrolyten, meist Alkalihaloiden, ausgeführt, mehrwertige Salze kamen dabei nicht zur Anwendung. Daher möge hier darauf hingewiesen werden, dass in dieser Hinsicht prinzipiell kein Unterschied zwischen beiden Kategorien besteht, und dass man bei ternären Substanzen, selbst wenn sie Komplexe bilden, mit der Kenntnis von $A^{\cdot\cdot}$ und B' allein die Frage zu behandeln im stande ist, allerdings mit einem erheblich geringeren Masse von Genauigkeit, wie aus den Formeln hervorgehen wird.

Wir wollen uns bei der Ableitung an Beispiele halten und wählen dazu zunächst $BaCl_2$. Die Massenwirkungsgleichungen bedürfen wohl keiner Erläuterung; wir haben hier[1]):

$$BaCl_2 \rightleftarrows BaCl^{\cdot} + Cl' \qquad a = k.b.c, \qquad (1)$$
$$BaCl_2 \leftrightarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl' \qquad a = K.dc^2, \qquad (2)$$
$$2BaCl_2 \leftrightarrows Ba_2Cl_4 \qquad e = \varphi'.a^2, \qquad (3)$$
$$Ba_2Cl_4 \rightleftarrows Ba_2Cl_3^{\cdot} + Cl' \qquad e = \psi'.f.c, \qquad (4)$$
$$Ba_2Cl_4 \leftrightarrows Ba_2Cl_2^{\cdot\cdot} + 2Cl' \qquad e = \chi'.g.c^2, \qquad (5)$$
$$Ba_2Cl_4 \leftrightarrows Ba_2Cl^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl' \qquad e = \varrho'.h.c^3, \qquad (6)$$
$$Ba_2Cl_4 \leftrightarrows BaCl_4'' + Ba^{\cdot\cdot} \qquad e = \sigma'.i.d, \qquad (7)$$
$$Ba_2Cl_4 \leftrightarrows BaCl_3' + BaCl^{\cdot} \qquad e = \varkappa'.l.b. \qquad (8)$$

[1]) Es ist natürlich zuzugeben, dass allgemein 3. zu lauten hätte: $n\,BaCl_2 \leftrightarrows \{BaCl_2\}_n$, doch wird dadurch, wenn man $n = 3$, $n = 4$ etc. setzt, im Prinzip an der Rechnungsweise und dem Resultate trotz der erheblichen Komplikation nichts geändert.

Nun bekommen wir als analytisch festzustellende Gesamtkonzentration:

$$G = a + b + d + 2e + 2f + 2g + 2h + i + l \tag{9}$$

und nach einer osmotischen Methode, am besten Gefrierpunktsmessung, die osmotische Konzentration:

$$G' = a + b + c + d + e + f + g + h + i + l. \tag{10}$$

Daraus folgt:

$$G' - G = D = c - (e + f + g + h). \tag{11}$$

$$\frac{c - D}{c \, . \, d^2} = Q = \varphi c^3 + \psi c^2 + \chi c + \varrho, \tag{12}$$

wobei in φ, ψ, χ, ϱ die durch die Substitutionen aus (1) bis (8) vereinigten Konstanten in je eine zusammengezogen sind.

Für andere Konzentrationen G_1; G_2 u. s. w. erhält man nun weiter:

$$\frac{c_1 - D_1}{c_1 d_1^2} = Q_1 = \varphi c_1^3 + \psi c_1^2 + \chi c_1 + \varrho, \tag{12a}$$

$$Q - Q_1 = \varphi \, . \, (c^3 - c_1^3) + \psi (c^2 - c_1^2) + \chi (c - c_1),$$

$$Q - Q_2 = \varphi \, . \, (c^3 - c_2^3) + \psi (c^2 - c_2^2) + \chi (c - c_2),$$

$$\frac{Q - Q_1}{c - c_1} = B_1 = \varphi \, . \, (c^2 + c c_1 + c_1^2) + \psi (c + c_1) + \chi,$$

$$\frac{Q - Q_2}{c - c_2} = B_2 = \varphi \, . \, (c^2 + c c_2 + c_2^2) + \psi (c + c_2) + \chi,$$

$$B_1 - B_2 = \varphi \, . \, (c_1 - c_2)(c + c_1 + c_2) + \psi (c_1 - c_2),$$

$$B_1 - B_3 = \varphi \, . \, (c_1 - c_3)(c + c_1 + c_3) + \psi (c_1 - c_3),$$

$$\frac{B_1 - B_2}{c_1 - c_2} - \frac{B_1 - B_3}{c_1 - c_3} = \mu_1 - \mu_2 = \varphi \, . \, (c_2 - c_3).$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{c_2 - c_3} = \varphi = K^2 . \varphi'. \tag{13}$$

In dieser Gleichung enthält die eine Seite nur die analytischen und die osmotischen Gesamtkonzentrationen, sowie die Konzentrationen der Chlor- und der Baryumionen, von denen oben angenommen wurde, dass sie experimentell bestimmbar seien. Führt man die betreffenden Grössen in (13) ein, so liefert das Verhalten von φ ein Kriterium für die Gültigkeit der gemachten Voraussetzungen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass, wie die Substitution aller Bekannten in (13) sofort zeigt, die Versuchsfehler einen erheblichen Einfluss ausüben, jedoch soll auch gar nicht die Anwendung der Methode zur Prüfung der Lösungsgesetze empfohlen, sondern nur auf die prinzipielle Möglichkeit hingewiesen werden, da sich die Komplikation gegenüber einfachen binären Lösungen als

geringer herausstellt, als man vielleicht vermuten möchte. Andererseits dürfte man mit dergleichen Ansätzen die Frage nach dem Zustande von Lösungen komplexbildender Elektrolyte mit einiger Aussicht auf positive Resultate bearbeiten können.

Die Beziehung gestaltet sich einfacher als in (13), wenn man einen Teil der Komplexkonzentrationen vernachlässigen darf. Setzen wir oben:

$$f = 0,$$
$$g = 0,$$
$$h = 0,$$

so wird:

$$G' - G = c - e, \tag{14}$$

und es ergiebt sich bei Kenntnis von c sofort e, man bedarf also zunächst nicht einmal des Wertes von d.

Hat man jedoch Grund, annäherungsweise auch $e = 0$ zu setzen, so folgt aus:

$$G' - G = c, \tag{15}$$

dass die Konzentration des einwertigen Ions sich unmittelbar aus Gefrierpunktsmessungen ergiebt.

Diese Methode liefert also einen nur von sehr wenigen Daten abhängigen Wert, der ein gewisses Vertrauen beanspruchen darf, weil das Gefrierverfahren gegenwärtig genügend entwickelt ist, um die Untersuchung von Lösungen mit $G = 0{\cdot}01$ mit einer Annäherung von wenigen Prozenten zu gestatten. Nach der von Calame u. a. angewandten Berechnungsweise erhält man dagegen nur sehr unsichere Zahlen.

Es wäre nun wünschenswert, nach anderen Methoden c und d zu bestimmen und so einen Vergleich herbeizuführen. Hierfür können in Frage kommen die der elektrischen Leitfähigkeit, der Potentialmessung an umkehrbaren Elektroden und der besonders von Noyes empfohlenen Löslichkeitsdepression. Von diesen gestattet aber die erste einen Vergleich nur für den seltenen Fall $C_{AB'} = 0$, die zweite kann nur bei Präzisionsmessungen einigermassen brauchbare Zahlen liefern und wird ferner durch die nur annähernd bestimmbare Flüssigkeitsspannungsdifferenz stark beeinträchtigt. Die Löslichkeitsdepression endlich, abgesehen von der praktischen Schwierigkeit, passende schwerlösliche Salze zu finden, basiert auf dem unsicher gewordenen Satze von der Konstanz des Löslichkeitsproduktes und kann daher nicht als zuverlässiges Prinzip angesehen werden.

Die Berechnung von Noyes' Zahlen[1]) zeigt dies deutlich, denn die daraus folgenden Näherungswerte weisen eine erhebliche Diskrepanz gegen die aus Gefrierdepressionen geschätzten Konzentrationen auf.

---

[1]) Loc. cit.

Wir müssen uns somit vorläufig darauf beschränken, die Gleichung (15) zur Berechnung vermutlich nicht komplexer Elektrolyte zu verwenden. Deren giebt es allerdings nicht viele, am meisten ist ein solches Verhalten wohl bei Substanzen wie Schwefelsäure zu erwarten. Ich habe für diese aus Gefrierversuchen von Loomis[1]) und Wildermann[2]), die gut miteinander stimmen, nachstehende Werte für c, d. h. die $H^{\cdot}$-Konzentration, berechnet.

G bedeutet die Molzahl der Säure, $\varDelta$ die Depression, $G' = \frac{\varDelta}{1{\cdot}85}$ die osmotische Konzentration.

1. H_2SO_4.

G	$\varDelta$	G'	c	c'
0·00461	0·022	0·0119	0·0073	—
0·01	0·0449	0·0243	0·0143	0·0147
0·02	0·0862	0·0465	0·0265	0·0266
0·05	0·2062	0·1119	0·0619	0·0577
0·10	0·3970	0·2145	0·1145	0·1095
0·20	0·7700	0·4158	0·2158	0·213

2. $(COOH)_2$.

G	$\varDelta$	G'	c
0·01	0·0328	0·0177	0·0077
0·02	0·0640	0·0351	0·0151
0·05	0·1519	0·0822	0·0322
0·10	0·2848	0·1540	0·0540
0·20	0·5329	0·2880	0·0880

Für Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure hat Loomis gleichfalls $\varDelta$ bestimmt, doch sind die Depressionen natürlich so klein, dass man daraus c wohl kaum so genau erhalten kann wie aus den Leitfähigkeiten, resp. den Messungen von Trevor[3]) und Smith[4]).

Berechnet man für H_2SO_4 aus der Leitfähigkeit c unter der Annahme, dass $c_{HSO_4'} = 0$, so erhält man die unter c' angegebenen Zahlen, wobei $\lambda_\infty = 390$ (äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) gesetzt ist.

c und c' unterscheiden sich wenig, besonders bei den konzentrierteren Lösungen, während sie mit der Abnahme von G divergieren. Ich bin geneigt, dies Verhalten auf Rechnung von Ungenauigkeit der c-Werte zu setzen; doch, mag dies ein Irrtum sein, es ergiebt sich jedenfalls eine auffallend geringe Differenz[5]) zwischen c und c', und

[1]) Wied. Ann. **51,** 516 und **60,** 536.

[2]) Diese Zeitschr. **19,** 241 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **10,** 321 (1892).

[4]) Diese Zeitschr. **25,** 145 (1898).

[5]) Diese kann sogar vielleicht zum Teile auf dem Umstande beruhen, dass c für 0°, c' für 18° gilt.

man darf daher wohl schliessen, dass in 0·1-normaler Schwefelsäure, obwohl der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ nur 0·55 beträgt, dennoch fast kein HSO_4' vorhanden ist. Dies Resultat muss überraschen, da man gerade das Gegenteil anzunehmen pflegt, denn obwohl Noyes[1]) kürzlich das Gleiche für K_2SO_4 bewiesen hat, so ist doch dieses Salz auch ein viel stärkerer Elektrolyt als H_2SO_4 und in 0·1-norm. Lösung fast quantitativ dissociiert, so dass es schon darum nicht viel KSO_4' enthalten kann.

Für Oxalsäure differieren dagegen c und c' erheblich.

Wenn man Gleichung (15) etwas anders formuliert, so erhält man für:

$$A_2B \rightleftarrows 2A^{\cdot} + B'', \tag{16}$$

$$\frac{G' - G}{2G} = \alpha_2, \tag{17}$$

d. h. den Dissociationsgrad für (16); ferner nach Arrhenius:

$$\frac{i-1}{n-1} = \alpha_1 = \frac{i-1}{2}, \tag{18}$$

daraus folgt für:

$$i = \frac{G'}{G}$$

$$\alpha_1 = \frac{G' - G}{2G} = \alpha_2, \tag{19}$$

d. h. die Formeln sind im Grunde identisch; ich führe dies an, um zu zeigen, dass das einfache Resultat (15) für den speziellen Fall (16) sich direkt aus den längst bekannten Beziehungen ergiebt.

Es ist leider gegenwärtig nicht möglich, mit auch nur annähernd der gleichen Sicherheit wie oben das andere Ion, hier also SO_4'', zu bestimmen und so zu einer Kontrolle zu gelangen. Dagegen kann man das Prinzip nach einer anderen Richtung ausdehnen.

Unter der Voraussetzung der Abwesenheit komplexer Ionen nämlich lässt sich für jeden Elektrolyten der Konstitution A_nB die Konzentration der $A^{\cdot}$-Ionen ermitteln. Bei Phosphorsäure gestaltet sich z. B. das Schema folgendermassen:

$$\begin{aligned} H_3PO_4 &= H^{\cdot} + H_2PO_4' & a &= k.b.c \\ H_3PO_4 &= 2H^{\cdot} + HPO_4'' & a &= k.d.c^2 \\ H_3PO_4 &= 3H^{\cdot} + PO_4''' & a &= k.e.c^3. \end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned} G &= a + b + d + e \\ G' &= a + b + c + d + e \\ \hline G' - G &= c \end{aligned}$$

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 76 (1901).

Man sieht, dass das Schema sich beliebig erweitern lässt, obwohl der praktische Erfolg hinter dem formalen wohl zurückbleiben dürfte, weil polyvalente Elektrolyte eben leicht Komplexe bilden. Doch geht immerhin aus den früheren Gleichungen hervor, dass solche Komplexe, die die mehrwertige Komponente B nur einmal enthalten, bei der Subtraktion wegfallen.

Es möge noch die Berechnung für H_3PO_4 aus Loomis[1]) Zahlen folgen, die Resultate sind etwas unsicher, weil die älteren Daten desselben Autors sich nicht damit decken.

1. H_3PO_4.

G	Δ	G'	c
0·01	0·0282	0·0153	0·0053
0·02	0·0536	0·0290	0·0090
0·05	0·1245	0·0674	0·0174
0·10	0·2358	0·1275	0·0275
0·20	0·4498	0·2430	0·0430

Zusammenfassung.

1. Für polyvalente Elektrolyte des Typus A_2B lassen sich unter Berücksichtigung der Komplexbildung Gleichungen ableiten, an denen man, unter Voraussetzung der Gesetze verdünnter Lösungen, bei Kenntnis der Ionen $A^{\cdot}$ und B'', sowie der osmotischen Gesamtkonzentrationen, die Dissociationsisothermen prüfen kann.

2. Bei Abwesenheit von Komplexen ergiebt sich die Konzentration des Ions $A^{\cdot}$ direkt als Differenz der analytischen und der osmotischen Gesamtkonzentration.

3. H_2SO_4 enthält von $^1/_5$-molarer Lösung ab praktisch kein HSO_4'.

[1]) Loc. cit.

Breslau, Juli 1901.

Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen.

(Nach Versuchen von **Karl Dannenberg**.)

Von

Alfred Coehn.

(Mit 9 Figuren im Text.)

1. Jedem Ion kommt eine bestimmte Entladungsspannung zu. Während im Faradayschen Gesetze die physikalische Einheit der Materie sich äussert — jeder Valenz haftet die gleiche Elektrizitätsmenge an — tritt in der von Substanz zu Substanz verschiedenen Entladungsspannung die chemische Individualität zu Tage. Die Nernstsche Formel $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ giebt Auskunft über die Abhängigkeit der Entladungsspannung — ausser von dem individuellen Faktor C, der Lösungstension — von der Temperatur, der Wertigkeit und der Ionenkonzentration.

Die Tabelle der Entladungsspannungen bei normaler Ionenkonzentration[1]) gilt für den Fall, dass das sich entladende Ion in den freien Zustand übergeht. Ist aber in der Lösung ein Stoff vorhanden, von welchem das betreffende Ion bereits auf einem niedrigeren Potentialniveau als dem seiner Entladung entsprechenden zu einer Verbindung aufgenommen werden kann, so findet der die Entladung anzeigende Stromdurchgang bereits bei einem geringeren Potential der zugehörigen Elektrode statt. Derartige Depolarisationsvorgänge durch im Elektrolyten gelöste Depolarisatoren sind in jüngster Zeit besonders für die Zwecke der chemischen Synthese studiert worden[2]).

[1]) Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) S. 675.

[2]) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506. — Dony-Hénault, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 533. — Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 681.

Als Depolarisator kann aber auch die Elektrode selbst wirken. So die Anode, im Falle sie mit dem anlangenden Ion sich zu verbinden fähig ist.

Endlich kann auch die Kathode als Depolarisator — d. h. die Entladungsspannung erniedrigend — wirken; dies wäre zu erwarten, wenn ein in Lösung befindliches Metall mit dem Kathodenmetall eine Legierung bildet. Solche Fälle sollen als ein Beitrag zum Studium der Legierungen im folgenden untersucht werden.

2. Die zur experimentellen Beantwortung aufgeworfene Frage lautet: Äussert sich die verschiedene Tendenz der Metalle, Legierungen mit einander zu bilden — wenn sie bezüglich als Kathode und Kation gebraucht werden — in einer entsprechenden Erniedrigung der Entladungsspannung?

Von vornherein ist klar, dass die Erscheinung dann am ausgeprägtesten sein wird, wenn das eine der verwendeten Metalle flüssig — bei Zimmertemperatur also Quecksilber — ist. In dem flüssigen Zustande liegt ein wesentliches Moment für die Förderung der Diffusion in das Innere der Kathode, so dass an der äussersten Oberfläche die Bildung der Legierung weiter erfolgen kann. Es deuten aber verschiedene Thatsachen darauf, dass auch bei festen Metallen an der Oberfläche die Bildung von Legierungen oder festen Lösungen erfolgen kann. So ist bekannt, dass auf einer Platinkathode elektrolytisch niedergeschlagenes Zink sich von der Unterlage nur unter starker Korrosion des Platins entfernen lässt, was auf die Bildung einer Platin—Zinklegierung zurückgeführt wird[1]). Ferner sind die von Oberbeck[2]) beobachteten Erscheinungen an sehr dünnen elektrolytischen Niederschlägen durch die Entstehung von Legierungen gedeutet worden[3]). Es wurde im folgenden besonderer Nachdruck gelegt auf die Beantwortung der Frage, ob überhaupt an festen Metallen sich das Phänomen einer Erniedrigung der Zersetzungsspannung bei Bildung von Legierungen mit Sicherheit konstatieren lässt.

3. Die Untersuchung wurde in der Weise geführt, dass jedesmal die Lösung eines Metalles unter Verwendung einer Reihe verschiedener Kathodenmetalle elektrolysiert und der kathodische Zersetzungspunkt bestimmt wurde. Die Auswahl der Metalle ist dadurch beschränkt, dass immer das als Kathode verwendete edler sein muss, als das in Lösung

---

[1]) Vortmann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2753.

[2]) Wied. Ann. **31**, 337 (1887).

[3]) Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) S. 391.

befindliche, da im anderen Falle eine Reduktion des letzteren ohne äusseren Strom erfolgen würde. Unbeschränkt dagegen ist man in der Wahl des Salzes für das Metall des Elektrolyten, ob sauer oder alkalisch, einfach oder komplex. Da es ja nur auf Unterschiede der Entladungsspannung für verschiedene Kathodensubstanzen ankommt, ist lediglich erforderlich, dass das einmal geeignet gefundene Salz für sämtliche Kathoden beibehalten wird.

Für die Versuche diente die folgende Anordnung:

Der Akkumulator A_1 liegt an einer Brückenwalze S, durch welche beliebige Spannung an die im elektrolytischen Troge T befindlichen Arbeitselektroden C und B gelegt werden kann. In D befindet sich die Messelektrode. Die Schenkel B, C und D des Gefässes T sind durch ungefähr 20 cm lange Kapillaren von 2 mm Lumen verbunden. Die Spannung zwischen C und D wurde mittels Kompensation gegen den Akkumulator A_2 gemessen. Parallel zu dem elektrolytischen Troge liegt ein Westonelement, welches zum Aichen des Messakkumulators dient. G_1 war ein Edelmannsches d'Arsonval-Galvanometer mit Spiegelablesung (Empfindlichkeit: $3{\cdot}8.10^{-9}$ bei 1·25 m Skalenabstand). Durch den variablen Nebenschluss N konnte die Empfindlichkeit dieses Instrumentes reguliert werden. G_2 als Nullinstrument benutzt, war ein Dosengalvanometer von Keiser und Schmidt.

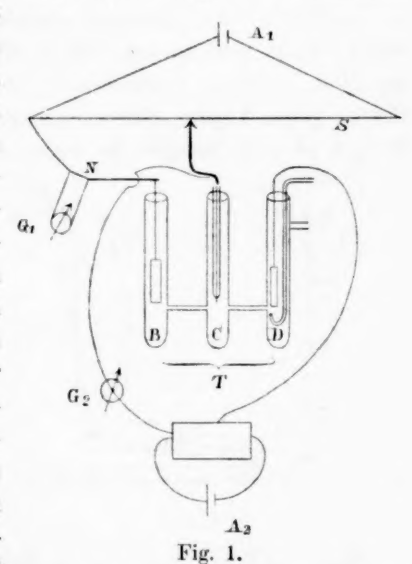


Fig. 1.

Das ganze Gefäss T tauchte in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, in welchem durch geeignete Rührvorrichtung die Temperatur innerhalb der Grenzen eines Grades konstant erhalten wurde.

Die Arbeitsanode B war ein grosses platiniertes Platinblech; als Kathode wurde Millimeterdraht des zu untersuchenden Metalls verwendet, der mittels Siegellack in eine Glasröhre eingekittet war, und von welchem $^1/_2$ cm in die Flüssigkeit eintauchte. Quecksilber kam als Meniskus zur Anwendung.

Die Messelektrode D war ein grosses platiniertes Platinblech,

welches zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchte, zur anderen Hälfte von einer *O*-, resp. *H*-Atmosphäre umgeben war.

4. Der Gang der Versuche gestaltete sich so, dass zuerst die Normalelektrode mit dem zur Verwendung gelangenden Gase gesättigt und der Messakkumulator geaicht wurde. Darauf wurde eine elektromotorische Kraft an die Arbeitselektroden gelegt, genau eine Minute gewartet und dann das Galvanometer abgelesen und zugleich die Potentialdifferenz der Kathode gegen die Normalelektrode gemessen. Darauf wurde der Stromkreis wieder geöffnet, die primäre elektromotorische Kraft erhöht und wie vorher verfahren.

a. Zink. Als Elektrolyt diente eine Zinkatlösung, die deshalb gewählt wurde, weil daraus infolge der geringen Wasserstoffkonzentration das Zink vor dem Wasserstoff sich abscheidet. Als Kathoden wurden Platin, Gold, Kupfer, Silber und Quecksilber verwendet. Die folgenden Kurven (Fig. 2) bringen die Bestimmungen zum Ausdruck.

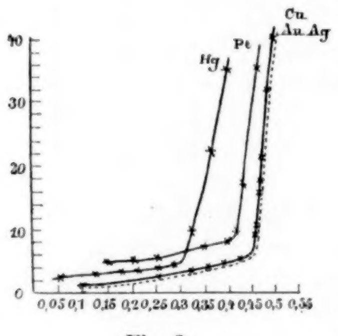


Fig. 2.

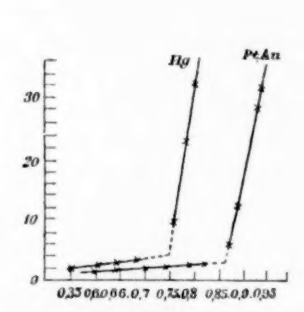


Fig. 3.

Man erkennt, dass die Entladungspotentiale des Zinks an Gold, Silber und Kupfer vollständig zusammenfallen. In allen drei Fällen ergiebt sich gegen die Wasserstoffelektrode gemessen der Punkt 0·445 Volt. Am Platin tritt eine unverkennbare und durch mehrfache Wiederholung mit verschiedenen Platinspitzen sichergestellte Erniedrigung ein. Sie beträgt etwa 0·02 Volt. Es ist diese Beobachtung ganz in Übereinstimmung mit der oben mitgeteilten Thatsache, dass das Zink sich mit Platin leicht legiert und sich daher aus einer Platinschale nicht ohne Korrosion von der Platinoberfläche entfernen lässt. Sehr stark ist die Erniedrigung an einer Quecksilberkathode, entsprechend der Leichtigkeit, mit welcher sich Zink in Quecksilber löst. Die Erniedrigung beträgt 0·15 Volt.

b. Kadmium. Auch bei Kadmium kam die Lösung eines komplexen Salzes zur Verwendung aus demselben Grunde wie beim Zink. Elektrolyt war eine mit Cyankalium im Überschuss versetzte Lösung von Kadmiumsulfat. Als Elektroden dienten Gold, Platin und Quecksilber. Hier (Fig. 3) sind die Punkte für Gold und Platin völlig identisch, es ist keine Erniedrigung des Zersetzungspunktes am Platin bemerkbar — entsprechend der Thatsache, dass Kadmium mit Platin sich nicht wie Zink legiert, so dass ein Kadmiumniederschlag aus einer Platinschale leicht ablösbar ist. Dagegen verrät sich eine starke Tendenz des Kadmiums zur Amalgambildung, welche nur um 0·03 Volt hinter derjenigen des Zinks zurückbleibt.

c. Eisen. Als Elektrolyt diente die von Classen[1]) zur quantitativen Abscheidung des Eisens vorgeschlagene Lösung eines Eisenoxydsalzes, die mit Ammoniumoxalat im Überschuss versetzt wurde. Als Kathoden gelangten Platin und Quecksilber zur Verwendung.

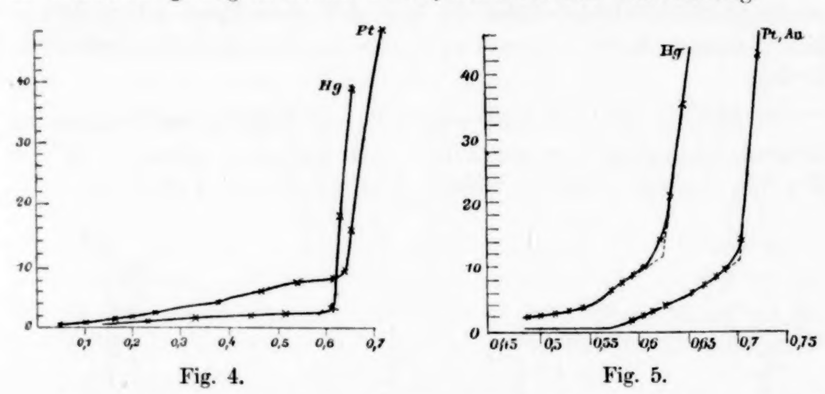


Fig. 4. Fig. 5.

Man erkennt (Fig. 4), dass im Gegensatz zu den beträchtlichen 0·15 und 0·12 Volt betragenden Verschiebungen bei Zink und Kadmium sich für Eisen an einer Quecksilberkathode nur eine ganz geringe, etwa 0·02 Volt betragende Erniedrigung ergiebt. Wieder zeigt sich die Brauchbarkeit unserer Methode in der Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit der bekannten Thatsache, dass Eisen sich nur schwer in Quecksilber löst und sich nur unter Anwendung besonderer Hilfsmittel amalgamieren lässt.

d. Kupfer. Die Abscheidung erfolgte aus der zur quantitativen Analyse geeigneten Lösung Normal-Kupfersulfat, gelöst in 0·95-norm. Schwefelsäure.

Die Kurven (Fig. 5) zeigen deutlich zwei scharf ausgeprägte Knicke.

[1]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse (4. Aufl.) S. 148.

Nach Annahme von Bose kommt der erste dem $Cu^{\cdot}$-, der zweite dem $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion zu. Eine Goldkathode lieferte dieselbe Kurve und dieselben Zersetzungspunkte wie *Pt*. Also ergiebt sich der reelle Wert für das Entladungspotential des *Cu*:

a.	$Cu^{\cdot}$	0·59 Volt
b.	$Cu^{\cdot\cdot}$	0·71 „ .

An der Quecksilberkathode entläd sich:

a.	$Cu^{\cdot}$ bei	0·55 Volt
b.	$Cu^{\cdot\cdot}$	0·63 „ .

Die Depolarisation beträgt also für:

$Cu^{\cdot}$	0·04 Volt,
$Cu^{\cdot\cdot}$	0·08 „ .

Hiernach hat es den Anschein, als ob die Affinität des $Cu^{\cdot}$ zum Quecksilber kleiner wäre als die des $Cu^{\cdot\cdot}$; da aber die Konzentration der Kuproionen in unserer Lösung, also auch die Lage ihres Zersetzungspunktes nicht definiert ist, lässt sich diese Frage mit Sicherheit hier nicht entscheiden und soll einer näheren Untersuchung vorbehalten bleiben.

e. Silber. Elektrolysiert wurde die zur analytischen Bestimmung dienende Kaliumsilbercyanidlösung. Als Kathoden dienten von den Metallen, die edler sind als Silber: Gold, Platin und Palladium.

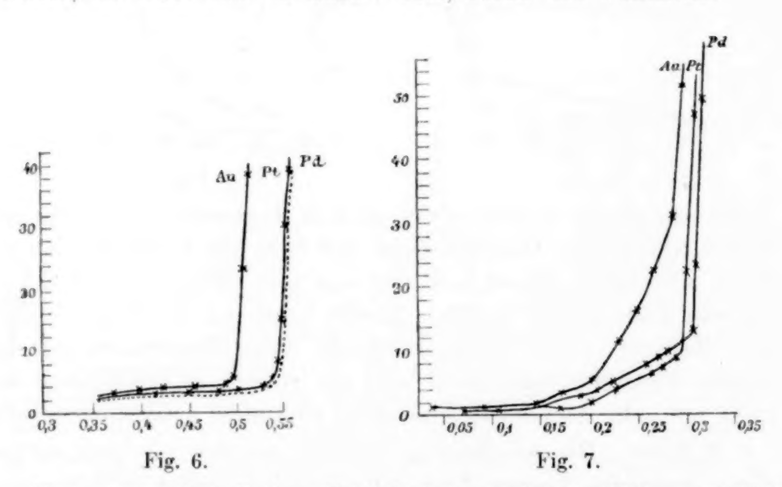


Fig. 6. Fig. 7.

Man erkennt (Fig. 6), dass die Entladungspunkte des Silbers am Platin und am Palladium genau zusammenfallen. Am Gold aber scheidet sich das Silber bereits bei einem fast 0·040 kleineren Potential ab. Die drei Messungen wurden mit besonderer Sorgfalt wiederholt angestellt und

führten stets zu fast genau identischen Resultaten. Das Silber muss also ziemlich stark in der Goldelektrode löslich sein. Die Erniedrigung von 0·04 Volt ist die grösste, welche bei unseren Versuchen über die Entladung fester Metalle an ebensolchen wahrgenommen wurde. Aber sie genügt wohl sicher, um die Existenz des Phänomens selbst ausser Zweifel zu setzen.

An einer *Hg*-Kathode konnte nach unserer Methode der Wert nicht bestimmt werden, da ja Silber und Quecksilber in der Spannungsreihe fast dieselbe Stellung einnehmen; jedoch hat bereits A. Ogg[1]) auf anderem Wege konstatiert, dass bei der Bildung des Silberamalgams der Zersetzungspunkt beträchtlich herabgedrückt wird.

f. Quecksilber. Schliesslich wurden noch einige Versuche mit einer Quecksilberlösung angestellt. Als Kathoden kamen dabei nur Gold, Palladium und Platin in Betracht. Es war zu vermuten, dass der flüssige Zustand des anlangenden Metalls die Diffusion in das Innere der Kathoden fördern, das gesuchte Phänomen einer Erniedrigung der Zersetzungsspannung also deutlich hervortreten lassen würde. Diese Annahme wurde durch die Versuche bestätigt.

Als Elektrolyte diente 0·01-norm. $Hg(NO_3)_2$ gelöst in 1·12-norm. HNO_3.

Es zeigten sich (Fig. 7) zwei sehr scharfe Knickpunkte in den Zersetzungskurven. Die Deutung ist offenbar dieselbe, wie sie durch Bose[2]) für Kupfer gegeben und oben diskutiert worden ist. Bose hatte ebenfalls den Zersetzungspunkt von Quecksilber bestimmt, aber in Merkurosalzlösung. So kommt es, dass er den Knick der $Hg^{\cdot}$-Ionen beträchtlich (etwa 0·10 Volt) niedriger findet, als er in der an Merkuroionen armen Merkurilösung gefunden wird.

Für eine an $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen normale Lösung sollte deren Zersetzungspunkt nach Neumann[3]) bei 0·33 Volt liegen. In der von uns verwendeten 0·01-norm. Lösung sollte er also etwa bei 0·39 sich finden. Thatsächlich aber zeigte er sich bereits bei 0·31 Volt am Platin, noch niedriger — um 0·2—0·3 — am Palladium und noch tiefer herabgedrückt am Gold. In letzterem Falle verrät sich die starke Amalgambildung durch einen unregelmässigen Verlauf der Kurve, die den Zersetzungspunkt nicht scharf hervortreten lässt. Die Beobachtung entspricht der Thatsache, dass Gold sich bei weitem leichter amalgamiert als Platin und Palladium.

---

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).

Das Ergebnis dieses Teiles der Untersuchung ist, dass die Tendenz der Metalle, Legierungen zu bilden, sich auch bei festen Metallen in einer Erniedrigung des Entladungspotentials verrät.

Die verschiedene Neigung der Metalle zur Amalgambildung zeigt sich in den Werten für die Erniedrigung, welche ihr Entladungspotential an einer Quecksilberkathode erfährt. Die dafür gefundenen Zahlen seien hier zusammengestellt.

Zn	0·15 Volt
Cd	0·12
Ag	0·09
Cu	0·08
Fe	0·02

5. Eine besondere Bedeutung erlangt die Depolarisation an Quecksilberkathoden bei den Alkali- und Erdalkalimetallen. Das Stattfinden einer solchen Depolarisation tritt zu Tage in dem Umstande, dass die Abscheidung dieser Metalle aus wässeriger Lösung eben nur in der Form von Amalgamen möglich ist. Darin aber liegt auch der Grund, weshalb die damit auszuführenden Messungen den zuletzt in der Tabelle zusammengestellten nicht direkt anzureihen sind. Denn es fehlt der Vergleichswert, das Entladungspotential der reinen Metalle ohne Depolarisation. Die Elektrolyse liefert hier zuerst den Entladungspunkt des Wasserstoffs. Vor dem Eingehen auf die Beobachtungen an Alkalisalzlösungen wird deshalb die Entladung des Wasserstoffs an verschiedenen Elektroden von dem zu Beginn der Abhandlung erörterten Gesichtspunkte aus zu betrachten sein.

6. Die elektrolytische Wasserstoffabscheidung an verschiedenen Metallen wurde auf Veranlassung von Nernst von Caspari[1]) untersucht. Aber seine Fragestellung war von der hier aufgeworfenen völlig verschieden. Er untersuchte, bei welchem Potential an den verschiedenen Metallen der Wasserstoff gasförmig entwich. Sein Resultat war, dass die Entwickelung nur an platiniertem Platin reversibel verläuft, dass aber zur Bildung gasförmigen Wasserstoffs an anderen Metallen eine bestimmte „Überspannung" erforderlich sei.

Hier dagegen ist die Frage: Zeigt Wasserstoff, wie vorher die Metalle, die Fähigkeit, in einzelnen Fällen mit dem Kathodenmetall eine Legierung zu bilden? Dies müsste sich — in Analogie mit dem früher Gefundenen — darin zeigen, dass dann die Arbeit zur Entladung der Wasserstoffionen eine geringere wäre als ohne Bildung einer

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 37 (1899) und Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

Legierung. Um aber dies zu prüfen, musste man — nicht wie Caspari — das Auftreten des ersten Wasserstoffbläschens, sondern das Potential des ersten dauernden Stromdurchganges, d. h. den Zersetzungspunkt beobachten. Dieser Punkt muss bei Bildung einer Legierung, analog wie bei den Metallen, sich noch unter den Punkt der reversiblen Abscheidung verschieben.

Niedriger als Casparis Überspannungswerte müssen aber die hier beobachteten ersten Stromdurchgänge auf jeden Fall sein. Denn es muss eine bestimmte Menge Wasserstoff bereits entladen sein, ehe das erste Bläschen sichtbar wird. Daraus ist weiter zu schliessen, dass in denjenigen Fällen, in welchen sich keine Legierung bildet, die Reihenfolge unserer Werte und der von Caspari die gleiche sein wird. Bei Bildung einer Legierung jedoch würde unser Wert aus der Reihe herausfallen und tiefer rücken müssen als der tiefste von Caspari gefundene Wert, welcher dem Punkte der reversiblen Abscheidung entspricht.

Diese Beziehungen zu den Werten von Caspari liessen es angemessen erscheinen, eine Nachprüfung derselben vorzunehmen. Dabei zeigte sich — wie nicht anders zu erwarten —, dass bei der Ermittelung der genauen Zahlenwerte für das erste Sichtbarwerden des Wasserstoffbläschens ein subjektives Moment stark mitspielt. Ausserdem kommt die mehr oder minder starke Sättigung der die Kathode umspülenden Flüssigkeit mit Wasserstoff in Betracht und endlich noch die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. So schwankte z. B. der Punkt am blanken Platin zwischen 0·03 und 0·11 Volt und am Kupfer zwischen 0·18 und 0·33 Volt. Ferner wurde die Wahrnehmung gemacht, dass eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden bereits genügte, um den Wert für die Bläschenbildung beträchtlich herabzudrücken.

Mit weit grösserer Sicherheit, als das Auftreten sichtbaren Wasserstoffs, ist das Entladungspotential zu bestimmen. Die Werte lassen sich bis auf 0·01 Volt in den meisten Fällen sicher legen.

Als Elektrolyt wurde normale H_2SO_4 und in Fällen, wo das nicht möglich war, wie bei Eisen, normales KOH verwendet. Durch besondere Versuche war vorher festgestellt worden, dass bei beiden für die Potentialdifferenzen gegen die Normalelektrode identische Werte erhalten wurden.

Die Kurven, Fig. 8, bringen die erhaltenen Resultate zum Ausdruck.

Die gefundenen Werte seien denen von Caspari gegenübergestellt.

Metall	Entladungspotential	Bläschenbildung nach *Caspari*
Pd	— 0·26 Volt	+ 0·46 Volt
Pt	± 0	+ 0·005
Fe	+ 0·03	+ 0·08
Au	+ 0·05	+ 0·02
Ag	+ 0·07	+ 0·15
Ni	+ 0·14	+ 0·21
Cu	+ 0·19	+ 0·23
Al	+ 0·27	—
Pb	+ 0·36	+ 0·64
Hg	+ 0·44	+ 0·78

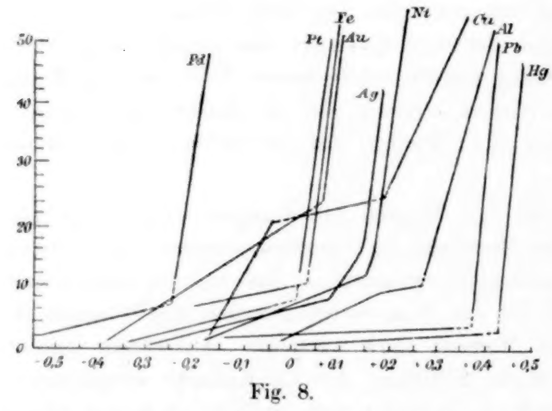


Fig. 8.

Man hat daraus zu schliessen: Die Bildung einer Wasserstofflegierung tritt nur beim Palladium ein. Hier liegt das Entladungspotential des Wasserstoffs um 0·26 Volt unter demjenigen, welches der reversiblen Entwickelung entspricht. Casparis Wert + 0·46 Volt stellt etwas von dem unserigen durchaus Verschiedenes dar, nämlich diejenige Spannung, welche erforderlich ist, um gasförmigen Wasserstoff an der fertig gebildeten Palladium-Wasserstofflegierung zu entwickeln. Vergleicht man die übrigen Werte mit den von Caspari gefundenen, so liegen alle, wie nach obiger Ausführung zu erwarten, tiefer; die Reihenfolge ist aber — mit Ausnahme der kleinen Abweichung beim Eisen — dieselbe.

Bemerkt sei noch, dass Casparis Wert für die sichtbare Wasserstoffentwickelung am Blei sicher beträchtlich zu hoch ist, was übrigens auch aus seiner eigenen Angabe zu schliessen ist, nach welcher amalgamiertes Blei einen tieferen Wert, nämlich 0·54 Volt ergiebt, während doch in allen sonst untersuchten Fällen die Amalgamierung den Wert erhöht. Die grosse Differenz der beiden Werte für Quecksilber haben wir bestätigt gefunden. Es macht sich hier wohl die Oberflächenbeschaffenheit des flüssigen Metalls geltend, welche die Blasenbildung erschwert.

7. Nachdem so die Verhältnisse bei der Wasserstoffabscheidung an verschiedenen Metallen untersucht waren, wurde die vorher bereits ge

streifte Frage nach der Depolarisation von Alkalimetallen an Quecksilberelektroden wieder aufgenommen. Insbesondere wurde die Elektrolyse der Kalilauge untersucht. An einer Platinkathode fand hier Glaser[1]) zwei Knicke in der Zersetzungskurve, den ersten bei 0 gegen die Wasserstoffelektrode, den zweiten bei 0·24. Der erste Knick entspricht also der Entladung des Wasserstoffs, für den zweiten blieb es ihm zweifelhaft, ob sich hier Kaliumionen entladen, oder ob sich eine Kaliumwasserstofflegierung abscheidet, oder endlich, ob sich eine Platinkaliumlegierung bildet, die sich sofort wieder in Wasserstoff, Kalilauge und Platin zersetzt."

Herr Prof. Nernst[2]) wies in seinem vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage: „Über die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen", auf die Möglichkeit hin, dass sich hier eine Kaliumwasserstofflegierung bilde, und gab Veranlassung zur näheren Untersuchung dieser Bildung.

Da das Kalium eine so überaus grosse Fähigkeit zur Amalgambildung besitzt, müsste eine bedeutende Zersetzungspunktserniedrigung eintreten, wenn statt der Platinkathode eine solche aus Quecksilber angewendet wird; dies ist thatsächlich nicht der Fall. Es wurden Zersetzungsspannnungsmessungen ausgeführt unter Anwendung einer ganzen Reihe verschiedener Kathoden, besonders des Quecksilbers, und stets fand sich der zweite Knickpunkt fast genau an derselben Stelle.

Da der zweite Knick am schärfsten in sehr konzentrierter *KOH* auftritt (was auch Glaser konstatierte), wurde bei unseren Versuchen 10-norm. Lauge verwendet; die Temperatur wurde auf 15° konstant erhalten; gemessen wurde gegen Normal-*O*-Elektrode. Als Kathoden kamen in Anwendung: *Pd*, *Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Hg*. Es ist zu bemerken, dass zu diesen Versuchen die Elektroden in die Glasröhren eingeschmolzen werden müssen, da der Siegellack, mit welchem früher eingekittet wurde, von den stark konzentrierten Laugen angegriffen wird, ein anderer in Lauge beständiger Kitt jedoch nicht bekannt ist. Bei einigermassen vorsichtiger Behandlung gelingt es, die Drähte mittels Schmelzglas ordentlich einzuschmelzen. Am besten gebraucht man hierbei eine gewöhnliche Spiritusflamme, da die Gebläseflamme infolge ihrer zu hohen Temperatur die Drähte leicht durchschmilzt. Vor der Anwendung müssen die Elektroden natürlich sorgfältig entweder durch Abschmirgeln oder besser durch Auskochen mit Säure gereinigt werden.

Die Galvanometerempfindlichkeit war so zu regulieren, dass der

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1898).

zweite Punkt noch beobachtet werden konnte. Die Empfindlichkeit betrug $4{\cdot}7 \,.\, 10^{-7}$ Amp. (für 1 mm nicht kommutierten Ausschlag) bei 1·20 m Skalenabstand.

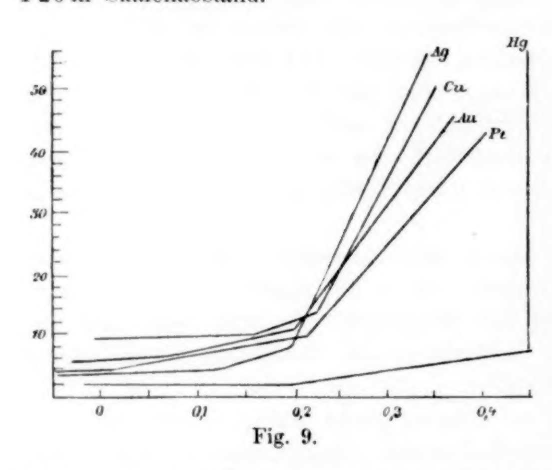


Fig. 9.

Fig. 9 giebt die Kathodenkurven für die Zersetzung von 10-norm. *KOH* bei 15°.

Alle Kurven, mit Ausnahme der für die Palladiumkathode (welche wegen der äusserst intensiven Wasserstoffabsorbierung sogleich stark anstieg), weisen deutlich zwei Knickpunkte auf[1]. Der erste giebt die Werte für die Entladungspotentiale des Wasserstoffs an den verschiedenen Kathoden. Dieselben betragen:

[1]) Da der Massstab der Figur das nicht genügend hervortreten lässt, so seien hier die Versuchsdaten beigefügt:

Pd		*Pt*		*Au*		*Ag*		*Cu*		*Hg*	
Volt	Galv.	Volt	Galv.	Volt	Galv.	Volt	Galv.	Volt	Galv.	Volt	Galv.
— 0·36	1·8	— 0·34	2·0	— 0·23	4·0	— 0·04	3·9	– 0·11	6·4	— 0·23	1·3
— 0·31	1·9	— 0·29	2·2	— 0·20	4·3	+ 0·01	4·2	— 0·082	8·0	— 0·17	1·4
— 0·26	2·0	— 0·224	2·5	— 0·154	4·7	+ 0·07	4·4	— 0·065	8·9	— 0·07	1·6
— 0·24	2·0	— 0·16	2·5	— 0·11	5·1	+ 0·12	4·6	— 0·02	9·8	— 0·01	1·8
— 0·22	3·0	— 0·11	3·0	— 0·04	5·8	+ 0·14	4·8	+ 0·007	10·0	+ 0·945	1·9
— 0·18	5·4	— 0·05	3·5	0	6·0	+ 0·15	5·2	+ 0·05	10·1	+ 0·112	2·0
— 0·135	7·8	— 0·02	3·8	+ 0·03	6·2	+ 0·17	6·0	+ 0·095	10·1	+ 0·14	2·1
— 0·05	10·3	0	3·9	+ 0·06	6·3	+ 0·185	6·8	+ 0·146	10·1	+ 0·17	2·2
— 0·02	14·2	+ 0·02	4·0	+ 0·075	6·4	+ 0·208	7·9	+ 0·175	10·1	+ 0·195	2·2
+ 0·04	18·0	+ 0·045	4·7	+ 0·083	6·5	+ 0·217	8·5	+ 0·19	10.3	+ 0·22	2·2
+ 0·082	21·8	+ 0·095	6·0	+ 0·10	6·9	+ 0·22	9·2	+ 0·20	11·0	+ 0·25	2·9
+ 0·124	26·7	+ 0·123	6·8	+ 0·12	7·8	+ 0·226	11·5	+ 0·21	11·5	+ 0·28	3·6
+ 0·195	64·0	+ 0·155	7·7	+ 0·142	8·2	+ 0·238	14·2	+ 0·228	12·2	+ 0·32	4·2
		+ 0·18	8·3	+ 0·163	8·7	+ 0·247	18·0	+ 0·235	13·4	+ 0·35	5·1
		+ 0·195	9·0	+ 0·175	9·3	+ 0·259	22·0	+ 0·242	14·3	+ 0·37	5·7
		+ 0·21	9·5	+ 0·19	21·6	+ 0·268	25·5	+ 0·25	15·5	+ 0·40	6·1
		+ 0·227	9·9	+ 0·20	12·8	+ 0·28	29·8	+ 0·26	18·6	+ 0·42	7·1
		+ 0·235	10·8	+ 0·22	14·5	+ 0·294	34·7	+ 0·274	23·0	+ 0·432	8·7
		+ 0·246	12·6	+ 0·23	15·8	+ 0·315	42·1	+ 0·29	27·3	+ 0·44	11·2
		+ 0·263	14·7	+ 0·238	16·2	+ 0·34	50·2	+ 0·302	31·7	+ 0·46	54·0
		+ 0·295	20·5	+ 0·255	18·2			+ 0·308	33·4		
		+ 0·382	36·4	+ 0·265	10·4			+ 0·32	37·2		
				+ 0·285	25·0			+ 0·335	41·4		
				+ 0·31	29·8						
				+ 0·34	36·0						

Metall	Entladungspotential
Pd	— 0·24
Pt	+ 0·02
Au	0·07
Ag	0·12
Cu	0·19
Hg	0·44

Die Übereinstimmung der in *KOH* erhaltenen Zahlen mit denen aus H_2SO_4 ist eine ausgezeichnete. Die Werte werden hier durchweg ein wenig zu hoch gefunden, wegen der viel geringeren Galvanometerempfindlichkeit.

Der zweite Knickpunkt liegt für sämtliche Kathoden zwischen 0·22 und 0·24 Volt. (Glaser fand ihn für Platinkathode bei 0·24 Volt, 1·32 Volt gegen die Sauerstoffelektrode.) Das hier abgeschiedene Ion geht also mit keiner der Elektroden eine Verbindung ein; wäre aber hier wirklich Kalium entladen worden, so hätte zweifellos wenigstens für die Quecksilberkathode eine bedeutende Erniedrigung beobachtet werden müssen. Da dies nicht der Fall, ist der Beweis erbracht, dass das bei 0·24 Volt (in norm. *KOH* bei 0·32 Volt) abgeschiedene Ion nicht Kalium sein kann.

Es bietet sich nun die Frage, welchem Ion dieser zweite Knickpunkt in der Zersetzungskurve zukommt. In einer wässerigen Lösung von *KOH* sind keine anderen Kationen vorhanden, als Wasserstoff und Kalium. *H* wird bei 0 Volt (gegen die *H*-Elektrode) entladen, *K* wahrscheinlich bei einer Spannung von etwa 3 Volt[1]). Es bleibt also keine andere Annahme übrig, als die Nernstsche, den zweiten Knickpunkt der Entladung einer Kaliumwasserstofflegierung zuzuschreiben.

Eine solche Legierung ist bereits von Gay-Lussac und Thénard beobachtet worden. Sie wird erhalten, durch Überleiten von Wasserstoff über metallisches Kalium[2]). Die Verbindung ist silberglänzend und spröde und entzündet sich an der Luft von selbst. Durch Quecksilber wird sie zersetzt unter Bildung von Kaliumamalgam und freiem Wasserstoff.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen, welche den Nachweis erbringen sollten, dass der fragliche Knickpunkt thatsächlich dem Kaliumwasserstoff zukommt, wurde der Quecksilberkathode gegenüber ein Fernrohr aufgestellt, durch welches die an der Elektrode während der Elektrolyse sich abspielenden Vorgänge beobachtet werden konnten. Bei den Messungen wurde von einer bis zur anderen Galvanometerab-

[1]) Vergl. Wilsmore, Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

[2]) Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie **2**[2], 7.

lesung 3 Minuten gewartet, so dass Zeit genug blieb, um inzwischen Beobachtungen an der Quecksilberkuppe anzustellen. Da an einer Quecksilberkathode sich die noch näher zu charakterisierende *KH*-Legierung vor dem Wasserstoff entladet, konnte die Galvanometerempfindlichkeit bei Anwendung dieser Kathode bedeutend vergrössert werden, so dass ziemlich scharfe Zersetzungspunkte erhalten wurden. Als Elektrolyt diente 10-norm. *KOH* bei 15°.

Es zeigten sich einige bemerkenswerte Erscheinungen. Bis zur Spannung von 0·23 Volt war an der *Hg*-Elektrode keine Spur einer Elektrolyse zu bemerken; auch ist bis zu diesem Punkte ein Ansteigen der Zersetzungskurve nicht wahrnehmbar. (Siehe die Tabelle für *Hg*-Kathode.)

Bei 0·23 Volt setzt deutlich ein Vorgang ein. Die Kurve steigt nur langsam, aber deutlich an, und an der Quecksilberkathode bemerkt man bald einige kleine Gasbläschen. In dieser Weise geht die Elektrolyse vor sich, bis bei 0·44 Volt die Kurve plötzlich steil in die Höhe geht; in diesem Moment beginnt auch eine stärkere Gasentwickelung an der Elektrode. Nun wissen wir aus den oben beschriebenen Versuchen, dass der Wasserstoff am Quecksilber bei 0·44 Volt entladen wird. Also wird das plötzliche Ansteigen unserer Kurve bei dieser Spannung durch die Entladung der *H*-Ionen bedingt. Hieraus erklärt sich auch die intensive Gasentwickelung. Es ist nun noch die Frage zu entscheiden, welchem Vorgang die Entwickelung der schon bei 0·23 Volt deutlich erkennbaren Bläschen zuzuschreiben ist. Eine völlig plausible Erklärung hierfür ist folgende: Bei 0·23 entladet sich Kaliumwasserstoff; dieser wird aber, wie oben erwähnt, durch Quecksilber zersetzt. Der durch diese Reaktion frei werdende Wasserstoff ist eben das Gas, welches wir bei 0·23 Volt an der Kathode bemerken. Ausserdem bilden sich, wie durch wiederholte Versuche festgestellt wurde, bei dieser Spannung bereits nachweisbare Mengen von Kaliumamalgam.

Dieser Versuch macht die Annahme wohl zur Gewissheit, dass der von Glaser entdeckte zweite Knick in der Kalilauge nicht dem Kalium, sondern dem Kaliumwasserstoff zukommt. Dann ist es auch verständlich, dass für die *Hg*-Kathode keine Erniedrigung existiert; Kaliumwasserstoff ist ja nicht fähig, sich mit Quecksilber zu verbinden, da diese Legierung im Gegenteil von dem Metalle zersetzt wird.

8. Es handelt sich nun noch um die Feststellung der dieser Kaliumwasserstoffverbindung zukommenden Konstitutionsformel:

Auf rein chemischem Wege lässt sich die Frage in vorliegendem

Falle kaum beantworten. An einer *Hg*-Kathode wird die Verbindung in *H* und *K* zerlegt, und bei Abscheidung an Platin dissociiert dieselbe wahrscheinlich sofort. Es ist daher nicht möglich, die Verbindung als solche zu isolieren und der Analyse zu unterziehen.

Die folgende Betrachtung, auf welche Herr Prof. Nernst aufmerksam machte, giebt nun einen Weg, um die Konstitutionsformel dieser, resp. ähnlicher Verbindungen festzustellen, und zwar auf rein elektrochemischem Wege.

Bezeichnet man die fragliche Verbindung mit $K_x H_y$, so ist nach dem Satze der chemischen Massenwirkung:

$$\overset{+++\cdots(x+y)\,\mathrm{mal}}{[K_x H_y]} = \text{konst.}\,[\overset{x}{\dot{K}}][\overset{y}{\dot{H}}]. \tag{1}$$

Wenn man nun die Konzentration der Kaliumionen um eine Zehnerpotenz steigert, so wächst, wenn man die Konzentration der *H*-Ionen konstant erhält, diejenige der $K_x H_y$-Ionen gemäss obiger Gleichung um 10^x. Variiert man umgekehrt die *H*-Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz und lässt die der Kaliumionen unverändert, so ändert sich die der $K_x H_y$-Ionen um 10^y.

Nun ist nach der Nernstschen Formel:

$$E = \frac{R.T}{x+y} \ln \frac{C}{c}, \tag{2}$$

wo C die Lösungstension der $K_x H_y$-Ionen, $(x+y)$ deren Wertigkeit, c ihre Konzentration bedeutet.

Variiert man nun die *K*-Ionen um eine Zehnerpotenz, so wird, wie oben gezeigt, die Konzentration der $K_x H_y$-Ionen:

$$c_1 = c.10^x.$$

Ebenso wird für Vermehrung der *H*-Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz:

$$c_2 = c.10^y,$$

also:

$$E_1 = \frac{R.T}{x+y} \ln \frac{C}{c.10^x}, \tag{3}$$

$$E_2 = \frac{R.T}{x+y} \ln \frac{C}{c.10^y}. \tag{4}$$

Subtrahiert man Gleichung (3) von (2) und Gleichung (4) von (2), so ist:

$$E - E_1 = a = \frac{R.T}{x+y}\left(\ln \frac{C}{c} - \frac{C}{c.10^x}\right) = \frac{R.T}{x+y} \ln 10^x = \frac{0{\cdot}058}{x+y}\,x, \tag{5}$$

$$E - E_2 = b = \frac{R.T}{x+y} \ln 10^y = \frac{0{\cdot}058}{x+y}\,y. \tag{6}$$

Die Gleichungen (5) und (6) sind identisch, aus ihnen folgt:

$$a:b = x:y. \tag{7}$$

a und b sind hier die Erniedrigungen der Zersetzungsspannungen, welche sich ergeben, wenn man einmal nur die K-Ionenkonzentration, das andere Mal nur die der H-Ionen um eine Zehnerpotenz vermehrt.

Die Werte dieser Erniedrigung seien beispielsweise $a = 0{\cdot}05$ Volt und $b = 0{\cdot}1$ Volt, dann wäre:

$x:y = 0{\cdot}05 : 0{\cdot}1 = 1:2$, dann wäre die Verbindung KH_2 oder eine polymere Verbindung dieser Zusammensetzung, z. B. K_2H_4, K_3H_6 u. s. w. Zwischen diesen verschiedenen Formeln kann auf Grund von Gleichung (7) keine Entscheidung getroffen werden.

Nun folgt aber aus der Gleichung:

$$E = \frac{R.T}{x+y} \ln \frac{C}{c} = \frac{0{\cdot}058}{x+y} \log_{10} \frac{C}{c},$$

$$\frac{x+y}{0{\cdot}058} E = \log \frac{C}{c},$$

$$10^{E \frac{x+y}{0.058}} = \frac{C}{c},$$

folglich:

$$c = \frac{C}{10^{E \frac{x+y}{0.058}}}.$$

Setzt man diesen Wert von c, der also den Ausdruck für die Konzentration der K_xH_y-Ionen darstellt, in Gleichung (1) ein, so ist:

$$\frac{[K]^x[H]^y}{\frac{C}{10^{E \frac{x+y}{0.058}}}} = \text{konst.}$$

Der Faktor C, die Lösungstension der K_xH_y-Ionen ist eine konstante Grösse, kann also in die Konstante gebracht werden. Dann wird:

$$10^{E \frac{x+y}{0.058}} [K]^x[H]^y = \text{konst.}$$

oder:

$$\frac{x+y}{0{\cdot}058} E + x \log[K] + y \log[H] = \text{konst.} \tag{8}$$

Diese Gleichung gestattet, die Formel des Kaliumwasserstoffs zu bestimmen. In derselben ist $[K]$ die Konzentration der Kaliumionen, und $[H]$ die der Wasserstoffionen bekannt. Für x und y setzt man die aus Gleichung (7) erhaltenen Werte, resp. deren Multipla ein. Diejenigen Werte der letzteren, welche, für x und y in die Gleichung (8) eingesetzt, die Gleichung befriedigen, also eine Konstante ergeben, sind die gesuchten.

Diese hier ausgeführten Betrachtungen können natürlich auch auf andere Verbindungen angewendet werden. Es ist aber klar, dass man mit dieser Methode nur dann zu einem einigermassen exakten Resultate gelangen kann, wenn die Wertigkeit der zu untersuchenden Verbindung nicht zu gross ist. Gemäss der Nernstschen Formel erniedrigt sich der Zersetzungspunkt bei Vermehrung der Konzentration um eine Zehnerpotenz um nur 0·058 Volt, und zwar gilt diese Zahl für ein einwertiges Ion. Für zwei-, drei-, vierwertige Ionen beträgt die Erniedrigung nur $\frac{0{\cdot}058}{2}$, $\frac{0{\cdot}058}{3}$, $\frac{0{\cdot}058}{4}$, und es ist auch bei den genauesten Messungen nicht möglich, diese minimalen Grössen exakt zu bestimmen. Zu dieser Schwierigkeit trat in der vorliegenden Messung noch der Umstand hinzu, dass die Knickpunkte in den Kurven nicht scharf, sondern mehr oder weniger abgeflacht auftreten. Man kann sich hier allerdings durch Interpolation helfen, es ist aber klar, dass hierdurch eventuell so erhebliche Fehler verursacht werden, dass die Resultate einigermassen zweifelhaft werden. Um diese Fehler möglichst zu vermeiden, wurden die sämtlichen Versuche je sechsmal ausgeführt und aus den erhaltenen Zahlen die Mittel genommen.

9. Zunächst wurde die Entladung des Kaliumwasserstoffs aus einer $^1/_{1000}$-norm. KOH bestimmt. In einer solchen Lösung ist die Konzentration der Kaliumionen $= ^1/_{1000}$; diejenige der H-Ionen berechnet sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus:

$$[H^\cdot][OH'] = c_0^2 = 10^{-14}; \qquad (9)$$

da hier $[OH'] = ^1/_{1000}$ folgt, dass $[H^\cdot] = 10^{-11}$.

Der Zersetzungspunkt fand sich (im Mittel von 6 Versuchen) bei 0·282. Nun wurde durch Zusatz von festem KCl die Kaliumkonzentration um eine Zehnerpotenz gesteigert; die der H-Ionen wird hierdurch nicht geändert; der Zersetzungspunkt lag bei 0·272 Volt. Durch weiteren Zusatz von KCl wurde $^1/_{10}$-norm. und $^1/_1$-norm. Kaliumkonzentration hergestellt. Die Punkte fanden sich nun bei etwa 0·254 und 0·236 Volt. Eine wesentlich höhere Konzentration der K-Ionen ist durch Zusatz von KCl nicht zu erreichen, da dieses Salz nur bis zur dreifachen Normalität in H_2O löslich ist und dann nur zu 60% dissociiert.

Die zuletzt angewendete Lösung, welche also $^1/_1$-norm. K-Ionen und 10^{-11}-norm. H-Ionen enthielt, wurde nunmehr mit $^1/_{100}$-norm. KOH versetzt. Hierdurch bleibt die Kaliumkonzentration fast völlig ungeändert, während diejenige der H-Ionen gemäss Gleichung (9) um eine Zehnerpotenz verringert wird. Sie beträgt 10^{-12}. Das Entladungspotential

wurde nun bei 0·276 Volt gefunden. Durch weiteren Zusatz von $^1/_{10}$-norm. und $^1/_1$-norm. *KOH* verschob sich der Zersetzungspunkt auf 0·32, resp. 0·355 Volt. Es soll hier erwähnt werden, dass durch Veränderung der *KOH*-Konzentration auch die Spannung der Normal-*O*-Elektrode verändert wird, was natürlich in Rechnung gezogen werden muss[1]).

Bei der Erhöhung der Kaliumkonzentration um eine Zehnerpotenz ist gemäss obiger Versuche die Erniedrigung des Zersetzungspunktes im Mittel gleich 0·02 Volt, bei Vermehrung der *H*-Ionen um dieselbe Grösse ist die Differenz = 0·04 Volt. Es wäre also gemäss Gleichung (7)

$$a : b = 0{\cdot}02 : 0{\cdot}04,$$
$$= 1 : 2.$$

Die gesuchte Formel müsste demgemäss KH_2, resp. ein Multiples derselben sein.

Da nun aber Gleichung (8) für $x = 1$ und $y = 2$ und Einsetzen der jeweils in Betracht kommenden Werte für (K), (H) und E eine ziemlich befriedigende Konstanz ergiebt, ist wohl mit einiger Sicherheit die Frage für KH_2 entschieden.

Man kann sich noch durch eine andere, ganz einfache Rechnung von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugen.

Werden die Kaliumionen um eine Zehnerpotenz variiert, so verändert sich nach obigen Betrachtungen die Konzentration der Kaliumwasserstoffionen um 10^x, bei Vermehrung der (H)-Ionen um eine Zehnerpotenz erhöhen sich die K_xH_y-Ionen um 10^y. Ist nun die fragliche Formel wirklich KH_2, wäre also $x = y = 2$, so müsste im ersteren Falle eine Erniedrigung des Zersetzungspunktes von $\frac{0{\cdot}058}{3} = 0{\cdot}0193$ Volt, im letzteren eine solche von $\frac{2 \cdot 0{\cdot}058}{3} = 0{\cdot}0387$ Volt eintreten.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, stimmt dieser berechnete Wert mit dem experimentell gefundenen ziemlich gut überein. Es könnte noch der Einwand gemacht werden, dass bei der Kleinheit der hier in Betracht kommenden Zahlen die Konstanz eine mehr oder weniger zufällige sei, dass vielleicht bei Annahme einer anderen Formel ähnlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sich ergäbe. Daher sind in der folgenden Tabelle auch diejenigen Zahlen angegeben, welche sich berechnen, wenn als Konstitutionsformel KH, K_2H, resp. K_2H_3 angenommen werden.

Die unter (K) und (H) stehenden Vertikalkolumnen enthalten die Konzentrationen der *K*-, resp. *H*-Ionen; die Zahlen unter E sind die

[1]) Siehe Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 672.

berechneten und gefundenen Werte der Entladungspotentiale bei den in der betreffenden Horizontalkolumne angegebenen Konzentrationen. D ist die Differenz zwischen beobachteten und berechneten E bei Annahme von KH_2, KH, K_2H, resp. K_2H_3. Die Zahlen für die experimentell gefundenen Werte sind die Mittel aus je sechs Messungen.

		E					D für			
			berechnet für							
$[K]$	$[H]$	beobachtet	KH_2	KH	K_2H	K_2H_3	KH_2	KH	K_2H	K_2H_3
$^1/_{100}$	10^{-11}	1·35 (2)	1·3575	1·406	1·4544	1·377	0·0055	0·054	0·1024	0·025
$^1/_{10}$	10^{-11}	1·33 (4)	1·3382	1·377	1·4148	1·3538	0·0042	0·043	0·0808	0·0198
1	10^{-11}	1·31 (6)	1·3189	1·348	1·3761	1·3306	0·0029	0·032	0·0601	0·0146
1	10^{-12}	1·35 (6)	1·3576	1·377	1·3954	1·3654	0·0066	0·021	0·0394	0·0094
1	10^{-13}	1·40	1·3963	1·406	1·4157	1·4002	0·0037	0·006	0·0157	0·0002
2	10^{-14}	1·43 (5)	1·435	1·435	1·435	1·435				

Die Tabelle zeigt deutlich, dass die beste Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung für KH_2 sich ergiebt. Hier betragen die Differenzen nur einige $^1/_{1000}$ Volt, während dieselben für andere Formeln ganz bedeutend höhere Werte aufweisen. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist also KH_2 als die gesuchte Formel zu betrachten.

Übrigens mag an dieser Stelle noch kurz erwähnt werden, dass die von Glaser gefundenen Zahlen mit den vorliegenden ziemlich gut übereinstimmen, besonders für konzentriertere K-Lösungen.

10. Glaser hat in seiner mehrfach erwähnten Arbeit auch die elektrolytische Zersetzung von $NaOH$ und der Hydroxyde der Erdalkalimetalle eingehend untersucht. Er fand bei diesen Lösungen ganz ähnliche Erscheinungen wie bei KOH. Bei 0 Volt am Pt (gegen die H-Elektroden gemessen) wurden die H-Ionen entladen, bei einem etwas höheren Potentiale wurde stets ein zweiter Knick in der Zersetzungskurve beobachtet, den Glaser der Abscheidung des betreffenden Alkalimetalls zuschrieb, der aber wahrscheinlich von einer Metallwasserstoffabscheidung herrührt.

Der folgende Versuch sollte nun darüber Aufklärung geben, ob auch die Ammoniumsalzlösungen ein dem KOH analoges Verhalten bei der Elektrolyse aufweisen.

Bekanntlich herrschte Meinungsverschiedenheit über die Frage, ob das Ammoniumamalgam thatsächlich eine Legierung von NH_4 und Hg sei oder vielmehr ein mechanisches Gemenge von NH_3, H und Hg.

Der erste, welcher diese Frage auf rein elektrochemischem Wege

behandelte, war Le Blanc[1]). Er kam zu dem Resultate, dass Ammoniumamalgam in der That eine Verbindung des Radikals NH_4 mit Quecksilber sei.

Vorliegender Versuch ist eine Bestätigung der Le Blancschen Annahme.

Eine normale NH_4Cl-Lösung wurde elektrolysiert, als Kathode diente Hg (als Meniskus). Bei der Spannung von 0·16 Volt war ein deutlicher Knick in der Zersetzungskurve wahrzunehmen; da der H sich am Hg erst bei 0·44 Volt entladet, kommt besagter Knick sicherlich dem NH_4, resp. einer Ammoniumwasserstoffverbindung zu. Diese Erscheinung ist ganz identisch mit der bei der Elektrolyse von KOH beobachteten. Bei 0·16 Volt bemerkt man an der Hg-Kathode bereits einige wenige Gasbläschen (bei längerem Warten) während bei 0·44 Volt die Elektrode bedeutend stärkere Gasentwickelung zeigt. Die Existenz der Bläschen bei 0·16 Volt lässt sich analog wie beim KOH so erklären, dass der abgeschiedene Ammoniumwasserstoff durch Hg in NH_4 und H zersetzt wird. Das NH_4 bildet mit Hg Ammoniumamalgam, und H wird in Freiheit gesetzt.

Diese vollkommene Analogie im Verhalten der Alkalimetalle und des NH_4 an Quecksilberkathoden führte dazu, einen Versuch wieder aufzunehmen, den Landolt[2]) früher angestellt, und den Le Blanc[3]) als den letzten Einwand bezeichnet hatte, der sich gegen die metallische Natur des Ammoniums erheben liess. Landolt hatte gefunden, dass das Ammoniumamalgam nicht wie die Amalgame der Alkalimetalle Kupfer aus seinen Lösungen reduziert. An anderer Stelle[4]) ist darüber berichtet worden, dass wenn man die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumamalgams durch Abkühlen genügend herabdrückt, Kupfer, Kadmium und auch Zink genau wie durch die Amalgame der Akalimetalle reduziert werden. Damit ist also die durch das Verhalten der Ammoniumsalze wahrscheinlich gemachte und durch Le Blancs und die obigen Versuche gestützte Ansicht von der metallischen Natur des Ammoniums auch diesem letzten Einwande nicht mehr ausgesetzt.

11. Die vorstehende Arbeit hat zu den folgenden Ergebnissen geführt.

a. Das Entladungspotential metallischer Ionen kann dadurch herabgedrückt werden, dass das sich entladende Metall mit demjenigen der

---

[1]) Le Blanc, Ein Beitrag zur Kenntnis der Amalgame: Diese Zeitschrift **5**, 467 (1890). [2]) Lieb. Ann. (Suppl. **6**), 346 (1868). [3]) Loc. cit.

[4]) Coehn, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 430 (1900).

Kathode eine Legierung bildet. Das Phänomen ist mit Sicherheit nachweisbar, auch wenn es sich bei Kathode und Kation um feste Metalle handelt.

b. Bei Quecksilberkathoden, deren flüssiger Zustand die Diffusion von der Oberfläche in das Innere erleichtert, tritt die Erscheinung besonders deutlich zu Tage. Die Tendenz der verschiedenen Metalle zur Amalgambildung entspricht der Erniedrigung, welche ihr Entladungspotential an einer Quecksilberkathode erfährt. Es ergab sich dafür die Reihe: Zink, Kadmium, Silber, Kupfer, Eisen.

c. Wurde Wasserstoff als Kation verwendet und auf seine Fähigkeit untersucht, Legierungen mit den Kathodenmetallen zu bilden, so ergab sich, dass das Entladungspotential nur am Palladium unter den Punkt der reversiblen Abscheidung herabrückt, so dass sich nur mit diesem Metall die Bildung einer Legierung ankündigt.

d. An den anderen Kathoden fordert der Wasserstoff zur Entladung im Gegenteil eine für jedes Metall bestimmte Überspannung. Deren Grössen wurden gemessen, der Reihenfolge nach übereinstimmend, den Zahlenwerten nach aber, wie zu erwarten, kleiner gefunden, als die von Caspari ermittelten Werte für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs.

e. Aus der Untersuchung der Zersetzungskurven von Kalilauge an verschiedenen Kathoden insbesondere an einer Quecksilberelektrode wurde geschlossen, dass der zweite kathodische Zersetzungspunkt einem Kaliumwasserstoffion angehört, dem wahrscheinlich die Formel KH_2 zuzuschreiben ist.

f. Das Verhalten des Ammoniums entspricht vollkommen demjenigen der Alkalimetalle und führt zur Widerlegung eines noch bestehenden Einwandes gegen die metallische Natur des Ammoniums.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, August 1901.

Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink[1]).

Von

T. J. Baker.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen zwischen einigen Metallen ist jetzt ausser allem Zweifel, und es ist deswegen von Interesse, die Bildungswärmen dieser intermetallischen Verbindungen zu bestimmen. Laurie[2]), Charpy[3]) und andere haben Material gesammelt, das auf eine chemische Verbindung zwischen Kupfer und Zink hinweist, und diese Legierungen haben ein besonderes Interesse wegen ihres Zusammenhanges mit Lord Kelvins Berechnung der molekularen Dimensionen dieser Metalle.

Methode.

Eine direkte Messung der Wärmetönung beim Mischen der geschmolzenen Metalle ist, wie klar zu Tage liegt, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Methode dieser Untersuchung besteht in der Bestimmung der Unterschiede der Lösungswärmen in einem geeigneten Lösungsmittel einerseits der verschiedenen Legierungen von Kupfer und Zink, andererseits der freien Metalle, wenn diese in denselben Verhältnissen gemischt sind.

Darstellung der Legierungen.

Die Legierungen wurden aus dem reinsten käuflichen Kupfer und Zink hergestellt und in eiserne Formen gegossen.

Jede Legierung wurde sorgfältig analysiert. Es war durchaus notwendig, die Legierungen in einem sehr fein zerteilten Zustande zu er-

---

[1]) Mit Erlaubnis des „Councils" vom Verfasser verkürzt aus den Phil. Trans. Roy. Soc. London und übersetzt von C. Ernst.

[2]) Trans. Chem Soc. 1888, 104.

[3]) Bull. Soc. d'Encouragement, Februar 1896, 33—34.

halten, damit sie im Kalorimeter schnell gelöst werden konnten. Diejenigen, welche zwischen 20 % und 30 % Kupfer enthielten, konnten leicht in einer Reibschale gepulvert werden.

Die anderen wurden mit einer sehr feinen Feile zu einem Pulver reduziert und dieses Feilicht durch das feinste Leinen gesiebt. Der hindurchtretende Teil wurde mit einem Magnet umgerührt, um etwa von der Feile herrührende Eisenteilchen zu entfernen.

Wahl des Lösungsmittels.

Die sich zunächst darbietenden Lösungsmittel sind Chlorwasser, Bromwasser und Salpetersäure.

Herschkowitsch[1]) hat bereits Bromwasser benutzt, aber seine Resultate sind nicht eindeutig.

Gladstone[2]) hat gezeigt, dass Salpetersäure ungeeignet ist, weil die chemische Reaktion zwischen einem Gemisch von Kupfer und Zink und dieser Säure von der Wirkung einer die Metalle in demselben Verhältnis enthaltender Legierung verschieden ist, und dieses allein würde schon einen Unterschied der Lösungswärmen einführen.

Die Versuche von Galt[3]) wurden mit diesem Lösungsmittel ausgeführt und sind deshalb nicht einwandsfrei.

Die vom Verfasser bisher als die geeignetsten Lösungsmittel gefundenen sind:

1. eine Mischung von Eisenchlorid- und Ammoniumchloridlösungen,
2. eine Mischung von Kupferchlorid- und Ammoniumchloridlösungen.

Beide Lösungen lösen die Metalle und deren Legierungen schnell und ohne Gasentwickelung. Auch sind die dabei eintretenden chemischen Reaktionen einfach.

Der Apparat.

Ein dünnwandiges Becherglas von ca. 500 ccm Inhalt war in einem hoch polierten metallenen Gefäss aufgestellt, das seinerseits wieder mit einem grossen Wassermantel umgeben war. Ein leichter Rührer aus Glimmer an einem dünnen Glasrohr befestigt konnte aus der Ferne in Thätigkeit gesetzt werden.

Das Thermometer war mit einem Normalthermometer verglichen und in 0·01° geteilt. Das Wasseräquivalent des Ganzen wurde durch das Experiment gleich 16 g gefunden. Die meisten Versuche wurden

---

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 158 (1898). [2]) Phil. Mag. **50**, 231.
[3]) Rep. Brit. Assoc. 1898 und 1899.

so angestellt, dass die Temperaturzunahme ungefähr 1° betrug, und alle Experimente waren so nahe wie möglich bei 18° ausgeführt.

Serie I. Lösungsmittel: Chlorwasser.

Das Lösungsmittel enthielt 5·3 g Chlor pro Liter. Das zu lösende Kupfer wurde als sehr feines Pulver erhalten:

1. durch Reduktion von aus reinem Kupfer dargestelltem CuO,

2. durch Fällen von Kupfer aus reinem $CuSO_4$ vermittelst zweimalig destillierten Zinks. Das fein zerteilte Kupfer wurde in verdünnter Schwefelsäure gekocht, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom erhitzt.

Es wurde kein Unterschied in dem thermischen Verhalten der beiden Proben gefunden.

Ehe das metallische Pulver in das Lösungsmittel gebracht wurde, war es notwendig, dasselbe vorher anzufeuchten, da sonst die anhaftende Luft die Benetzung verhinderte und die Auflösung stark verzögerte.

Zu dem Zweck wurde das Pulver auf einer paraffinierten Papiermulde gewogen und darauf mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet. Da nicht mehr als ca. 0·3 g Wasser angewandt wurden, verursachte deren Einführung keinen merklichen Fehler.

Vier übereinstimmende Experimente gaben folgende Werte:

$$Cu.Cl_2 aq = 58315 \text{ Kal.}$$

Thomsen giebt an $Cu.Cl_2.aq = 62710$ Kal. Also ist der Wärmeverbrauch, wenn man durch Kupfer Cl_2 aus der wässerigen Lösung entfernt, $= 4395$ Kal. Aber die Gesamtwärmetönung der Lösung von Chlor in Wasser ist um das thermische Äquivalent der Arbeit, die der Atmosphärendruck dabei leistet, grösser, d. i. um 582 Kal. (bei 18°). Also $Cl_2.aq = 4977$.

Thomsen[1]) giebt die Zahl $2600 = Cl_2.aq$ an. In einer Mitteilung an den Verfasser bezeichnet er diesen Wert jedoch als falsch und will statt dessen 4870 gesetzt wissen.

Die Versuche des Verfassers mit Zink stimmen mit den Resultaten, die mit Kupfer erhalten wurden, überein.

Grosse Schwierigkeiten boten die Legierungen von Kupfer und Zink, und es wurde schliesslich die Anwendung von Chlorwasser aufgegeben.

Es wurde aber festgestellt, dass die Lösungswärme einer Legierung immer kleiner war, als die eines blossen Gemisches derselben Zusammensetzung.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen **2**, 400.

Serie II. Lösungsmittel: Mischung von Eisenchlorid- und Ammoniumchloridlösungen.

Kupfer wird von dieser Mischung unter Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorür angegriffen.

Ähnlich wird Zink unter Bildung von Zinkchlorid und Eisenchlorür gelöst. Diese Punkte wurden quantitativ untersucht. Die Gegenwart von Ammoniumchlorid ist zu einer schnellen Auflösung des Metalles nötig.

Die angewandten Lösungen enthielten 182 g Eisenchlorid und 107 g Ammoniumchlorid pro Liter.

Die spezifische Wärme der Lösung wurde mittels einer Kolorifere[1]) bestimmt; der aus diesen Experimenten erhaltene Mittelwert ist 0·754. Die Lösung des Metallpulvers dauerte selten länger als zwei Minuten, und die Korrektion für die Wärmeausstrahlung war gewöhnlich weniger, als 5 % der beobachteten Temperatursteigung.

Eine Zusammenfassung der Resultate dieser Versuche soll weiter unten gegeben werden.

1. Lösungswärme von 1 g Kupfer = 179 Kal.

2. Lösungswärme von 1 g Zink = 927 Kal.

3. Eine Anzahl Versuche wurde gemacht, bei denen Kupfer und Zink gleichzeitig aufgelöst wurde. Die beobachtete Wärmetönung war genau dieselbe wie die aus 1. und 2. berechnete.

4. In der ersten Kolumne der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Legierungen in Prozenten angegeben, in der zweiten die Lösungswärme von 1 g der Legierung, in der dritten die Lösungswärme des entsprechenden Gemisches, in der vierten die Differenz zwischen 2. und 3., d. h. die Bildungswärme von 1 g der Legierung.

Prozentischer Kupfergehalt der Legierung	Lösungswärme von 1 g der Legierung	Lösungswärme von 1 g des Gemisches	Bildungswärme von 1 g der Legierung
6·73	868·5	876·5	8
12·0	820·5	837·5	17
18·17	762	791	29
24·32	708	745	37
28·18	674	716	42
32·05	633	687	54
35·53	609·5	661·5	52
36·0	610	658	48
38·7	588	638	50
40·4	578	625	47
41·8	570·5	614·5	44

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 153.

Prozentischer Kupfergehalt der Legierung	Lösungswärme von 1 g der Legierung	Lösungswärme von 1 g des Gemisches	Bildungswärme von 1 g der Legierung
42·7	561·5	607·5	46
43·9	554	599	45
45·29	539	588	49
47·85	524·5	569	44·5
50·91	498 5	546·3	48
62·27	422	461	39
66·8	392·5	427·5	35
72·05	351·5	387·5	36
82·18	287	312	25
88·92	244·5	262	17·5

Serie III. Lösungsmittel: Mischung von Kupferchlorid- und Ammoniumchloridlösungen.

Die Lösungen enthielten pro Liter 1 Grammmolekül Kupferchlorid, resp. 2 Grammmoleküle Ammoniumchlorid. Kupfer geht in diesem Lösungsmittel in Kupferchlorür über. Das Ammoniumchlorid dient zur Lösung dieses Produktes. Zink fällt, indem es selbst gelöst wird, Kupfer, welches dann von der Lösung wieder aufgenommen wird.

Legierungen, die mehr als 62 % Kupfer enthielten, konnten nicht in genügend feiner Verteilung erhalten werden, um in dem Lösungsmittel gelöst zu werden.

Drei Versuche mit der Kolorifere ergaben als Mittelwert die spezifische Wärme der Lösung 0·8108.

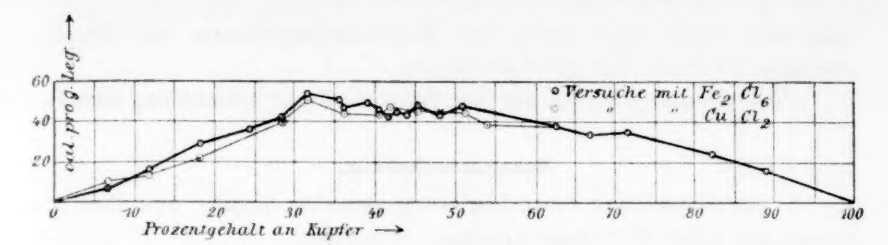
Folgende Tabellen sind genau wie die der Serie II geordnet:

1. Lösungswärme von 1 g Kupfer = 59·5 Kal.

2. Lösungswärme von 1 g Zink = 807 Kal.

3. Die beobachtete Lösungswärme von Gemischen von Kupfer und Zink stimmt überein mit der aus 1. und 2. berechneten.

Prozentischer Kupfergehalt der Legierung	Lösungswärme von 1 g der Legierung	Lösungswärme von 1 g des Gemisches	Bildungswärme von 1 g der Legierung
6·73	748	757	9
12·0	702	717	15
18·17	649	671	22
28·18	556·5	596·5	40
32·05	516·5	567·5	51
36·0	493	538	45
40·4	460	505	45
41·8	448	495	47
45·29	422	468	46
47·85	406	450	44
50·91	381·7	426·5	45
54·07	363·3	402·6	39
62·27	304·5	342	37·5



Diskussion der Ergebnisse.

Trägt man die Bildungswärmen als Ordinaten und die Prozente an Kupfergehalt als Abscissen auf, so erhält man für beide Serien Kurven, deren Verlauf fast derselbe ist (siehe Fig.). Ein deutlich gekennzeichnetes Maximum bei der Bildungswärme tritt auf bei einer Legierung von 32 % Kupfergehalt.

Es ist beachtenswert, dass dieses Maximum bei der Legierung, deren Zusammensetzung der Formel $CuZn_2$ entspricht, vorkommt. Es mag auch hervorgehoben werden, dass der schräge Verlauf der Kurve nach oben, wenn man von rechts nach links geht, bei 51 % Kupfer eine zeitweilige Unterbrechung erfährt. Die Zusammensetzung dieser Legierung entspricht fast genau der Formel *CuZn*, aber es sind so grosse Unregelmässigkeiten in den Beobachtungen in diesem Gebiet dass nicht zu viel Gewicht auf diesen Umstand gelegt werden darf.

Wir können schliessen, dass die Bildungswärme eines Grammes $CuZn_2$ ungefähr 52·5 Kal. ist, wenn wir annehmen, dass die Legierung mit dieser Zusammensetzung nur aus der Verbindung besteht.

Die Legierung, welche der Formel *CuZn* entspricht, scheint eine Bildungswärme von 46 Kal. pro g zu haben, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Legierung nicht eine einfache Konstitution hat.

Fügt man festes Zink zu geschmolzenem Kupfer, wie es z. B. bei der Herstellung des gewöhnlichen Messings geschieht, so zeigt eine einfache Rechnung, dass die Temperatur der Legierung, die 70 % Kupfer enthält, bedeutend über den Siedepunkt des Zinks steigen muss.

Dies mag eine Erklärung sein für die heftige Reaktion, welche man allgemein bei der Darstellung von Messing beobachtet.

Molekulardimensionen von Kupfer und Zink.

Lord Kelvin[1]) hat berechnet, wenn die Wärmetönung der Verbindung von Kupfer mit Zink zwischen 7·4 und 740 Kal. pro g der

[1]) Nature 1870, 551.

Legierung liegt, dass dann die Molekulardimensionen der Metalle zwischen 10^{-8} cm und 10^{-9} cm liegen.

Diese Grenzen stimmen mit dem Ergebnis dieser Abhandlung überein.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung einer Legierung zwischen Kupfer und Zink ist immer mit einer Wärmeentwickelung verbunden.

2. Die maximale Bildungswärme tritt auf bei einer Legierung, deren Zusammensetzung der Formel $CuZn_2$ entspricht, und ist gleich 52·5 Kal. pro g Legierung oder 10143 Kal. pro g Molekül.

3. Es sind Anzeichen für die mögliche Existenz einer anderen Verbindung, $CuZn$, vorhanden, deren Bildungswärme 45 Kal. pro g Legierung ist; aber das Beweismaterial ist nicht entscheidend.

4. Acceptiert man Lord Kelvins Berechnung der Molekulardimensionen des Kupfers und des Zinks, so wird seine Schätzung, dass die Grenzen zwischen 10^{-8} cm und 10^{-9} cm liegen, bestätigt.

5. In einer vollständigen Theorie der elektrolytischen Darstellung von Messing muss die Energie, welche bei der Verbindung von Kupfer mit Zink frei wird, in Rechnung gezogen werden.

King Edward's School, Birmingham.

Referate.

60. Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden von Erich Müller (Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 33—90. 1899). Bei dem spezielleren Interesse, welches diesem Gegenstande zukommt, schliesst sich eine eingehende Mitteilung der Versuchsergebnisse und der daraus abgeleiteten Schlüsse aus. Für die an der Frage näher Beteiligten wird sich eine sorgfältige Durchsicht der Abhandlung als notwendig erweisen, und es mag daher eine Andeutung des Umfanges der Bearbeitung genügen. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Vorgänge bei der Elektrolyse einer neutralen, schwach sauren, resp. alkalischen Lösung.

Der Verf. glaubt, die Vorgänge der Bildung von Chlorsäure durch folgende Schemata ausdrücken zu können:

$$
\begin{aligned}
&1.\quad Cl' + 3\,HClO &&= ClO_3' + 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' \\
&2.\quad ClO' + 2\,HClO &&= ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \\
&3.\quad Cl' + 3\,O &&= ClO_3' \\
&4.\quad ClO' + 2\,O &&= ClO_3'.
\end{aligned}
$$

Unter Bedingungen, unter denen Hypochloritιon anderweitige Veränderungen erfährt, wie bei Gegenwart von HCl, tritt der Vorgang nach 3. in den Vordergrund, in schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Lösungen dagegen die Reaktion 1 und 2, und schliesslich erfolgt unter Verhältnissen, welche Sauerstoffentwickelung begünstigen, wie in stark alkalischen Lösungen die Chloratbildung primär nach 3, resp. 4.

Als Folge der Platinierung der Elektroden wurde ein Rückgang der Ausbeute, und zwar besonders auffällig in alkalischer Lösung beobachtet. Die Aufklärung dieser Erscheinung steht noch aus. *W. Böttger.*

---

61. Über die Elektrolyse geschmolzener Salze von Richard Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 97—110. 1900). Den Inhalt dieser Abhandlung bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Helfenstein, welcher auf Veranlassung des Verf. in dessen Laboratorium zur Aufklärung gewisser Unterschiede zwischen den Resultaten von Czepinski (**34**, 255) und Weber (**34**, 634) eine Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für geschmolzene Salze unternommen hatte. Wegen der Einzelheiten wird daher auf das folgende Referat verwiesen.

Nach den Befunden kann jedoch gesagt werden, dass die von Czepinski beobachteten Polarisationswerte zu niedrig, die Temperaturkoëffizienten dagegen zu hoch sind. Für niedrigere Temperaturen sind die Werte jedenfalls richtiger. Die von Weber angestellten Versuche aber sind als einwandfrei anzusehen. Zwischen ε, dem nichtdepolarisierten richtigen Polarisationswerte, und ε', dem depolarisierten, ergab sich folgende Beziehung:

Legierung liegt, dass dann die Molekulardimensionen der Metalle zwischen 10^{-8} cm und 10^{-9} cm liegen.

Diese Grenzen stimmen mit dem Ergebnis dieser Abhandlung überein.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung einer Legierung zwischen Kupfer und Zink ist immer mit einer Wärmeentwickelung verbunden.

2. Die maximale Bildungswärme tritt auf bei einer Legierung, deren Zusammensetzung der Formel $CuZn_2$ entspricht, und ist gleich 52·5 Kal. pro g Legierung oder 10143 Kal. pro g Molekül.

3. Es sind Anzeichen für die mögliche Existenz einer anderen Verbindung, $CuZn$, vorhanden, deren Bildungswärme 45 Kal. pro g Legierung ist; aber das Beweismaterial ist nicht entscheidend.

4. Acceptiert man Lord Kelvins Berechnung der Molekulardimensionen des Kupfers und des Zinks, so wird seine Schätzung, dass die Grenzen zwischen 10^{-8} cm und 10^{-9} cm liegen, bestätigt.

5. In einer vollständigen Theorie der elektrolytischen Darstellung von Messing muss die Energie, welche bei der Verbindung von Kupfer mit Zink frei wird, in Rechnung gezogen werden.

King Edward's School, Birmingham.

Referate.

60. Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden von Erich Müller (Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 33—90. 1899). Bei dem spezielleren Interesse, welches diesem Gegenstande zukommt, schliesst sich eine eingehende Mitteilung der Versuchsergebnisse und der daraus abgeleiteten Schlüsse aus. Für die an der Frage näher Beteiligten wird sich eine sorgfältige Durchsicht der Abhandlung als notwendig erweisen, und es mag daher eine Andeutung des Umfanges der Bearbeitung genügen. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Vorgänge bei der Elektrolyse einer neutralen, schwach sauren, resp. alkalischen Lösung.

Der Verf. glaubt, die Vorgänge der Bildung von Chlorsäure durch folgende Schemata ausdrücken zu können:

$$
\begin{array}{ll}
1. & Cl' + 3\,HClO = ClO_3' + 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' \\
2. & ClO' + 2\,HClO = ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \\
3. & Cl' + 3\,O = ClO_3' \\
4. & ClO' + 2\,O = ClO_3'.
\end{array}
$$

Unter Bedingungen, unter denen Hypochlorition anderweitige Veränderungen erfährt, wie bei Gegenwart von HCl, tritt der Vorgang nach 3. in den Vordergrund, in schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Lösungen dagegen die Reaktion 1 und 2, und schliesslich erfolgt unter Verhältnissen, welche Sauerstoffentwickelung begünstigen, wie in stark alkalischen Lösungen die Chloratbildung primär nach 3, resp. 4.

Als Folge der Platinierung der Elektroden wurde ein Rückgang der Ausbeute, und zwar besonders auffällig in alkalischer Lösung beobachtet. Die Aufklärung dieser Erscheinung steht noch aus. *W. Böttger.*

---

61. Über die Elektrolyse geschmolzener Salze von Richard Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 97—110. 1900). Den Inhalt dieser Abhandlung bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Helfenstein, welcher auf Veranlassung des Verf. in dessen Laboratorium zur Aufklärung gewisser Unterschiede zwischen den Resultaten von Czepinski (**34**, 255) und Weber (**34**, 634) eine Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für geschmolzene Salze unternommen hatte. Wegen der Einzelheiten wird daher auf das folgende Referat verwiesen.

Nach den Befunden kann jedoch gesagt werden, dass die von Czepinski beobachteten Polarisationswerte zu niedrig, die Temperaturkoëffizienten dagegen zu hoch sind. Für niedrigere Temperaturen sind die Werte jedenfalls richtiger. Die von Weber angestellten Versuche aber sind als einwandfrei anzusehen. Zwischen ε, dem nichtdepolarisierten richtigen Polarisationswerte, und ε', dem depolarisierten, ergab sich folgende Beziehung:

$$100 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \alpha,$$

wobei α den in Prozenten ausgedrückten Bruchteil des Stromes bedeutet, der die resultierenden chemischen Veränderungen bewirkt. Die Prüfung dieser Beziehung ist sowohl durch Vergleichung der berechneten und gefundenen Stromausbeuten wie der berechneten und beobachteten Werte von ε erfolgt. Dabei ergab sich unter sonst vergleichbaren Umständen, die von wesentlichem Einflusse sind, eine befriedigende Übereinstimmung. *W. Böttger.*

---

62. **Über die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze** von A. Helfenstein (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 255—316. 1900). (Vergl. vorherg. Referat.) Im ersten Teil der Abhandlung teilt der Verf. die Ergebnisse der Versuche über die Abhängigkeit der Stromausbeute von verschiedenen veränderbaren Versuchsbedingungen mit. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CdCl_2$ und $BiCl_3$ in *V*-Röhren zwischen Kohlenstäben ergaben sich folgende Einflüsse. Die Ausbeute sinkt mit Erhöhung der Temperatur, Verminderung der Stromstärke und mit grösserer Annäherung der Elektroden. Die zum Teil sehr grossen Stromverluste, die in der Nähe des Siedepunktes des Elektrolyts bis zu 100% anwachsen, haben ihren Grund in dem Reststrom, der hier einen viel grösseren Wert erreicht wie in wässerigen Lösungen. Ferner kommen Verluste an Metall in Betracht, die z. B. durch die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit des Metalls im geschmolzenen Salz und durch Verdampfen durch den Elektrolyt, wobei es sich in letzterem teilweise wieder unter Nebelbildung kondensiert, entstehen. Alle Umstände, welche diese dissipativen Vorgänge begünstigen, vergrössern die Abweichungen vom Faradayschen Gesetze. Merkwürdigerweise haben Verunreinigungen häufig einen die Ausbeute vergrössernden Einfluss, was der Verf. mit einer wohl noch näher zu begründenden Verminderung der Löslichkeit der Metalle im Elektrolyt in Zusammenhang bringt.

Über die einzelnen Salze ist zu bemerken, dass $PoCl_2$ und $PbBr_2$ nahe Übereinstimmung in ihrem Verhalten zeigen. Der Einfluss der Temperatur und der Stromstärke ergiebt sich aus folgender Tabelle für $PbCl_2$:

	Ausbeute:		
Temp.	bei 0·5	1·0	3·0 Amp.
540°	87·65%	92·14%	97·32%
600	80·05	87·65	96·40
700	66·74	76·58	92·04
800	42·37	54·87	72·56
850	7·03	—	—
900	—	12·31	44·35
920	—	3·15	—
956 (Siedepunkt)	—	—	0

Bleibromid zeigt etwas niedrigere Werte. Bleijodid zeigt eine Abweichung, indem die Ausbeute erst von 800° abnimmt. Diese Erscheinung bringt der Verf. mit der Bildung von PbJ_4 in Zusammenhang, doch steht dem die Beobachtung entgegen, dass $SnCl_2$, bei welchem die Bildung von $SnCl_4$ nachweisbar ist, nicht die gleiche Erscheinung zeigt. Bei der Elektrolyse des Zinkchlorids sind die Störungen

erheblicher, Kadmium- und Wismutchlorid geben überhaupt keinen Regulus. Aus diesen Befunden ergab sich die Anordnung für die Prüfung des Faradayschen Gesetzes, welche den zweiten Teil der Abhandlung bildet. Durch Trennung des Kathoden- und Anodenraumes, Verminderung der Diffusion (Reststromes) und der Wegführung des gebildeten Metalldampfes ebenso durch Sättigen des Elektrolyts an dem Metall gelingt es, Bedingungen zu erhalten, unter denen das Faradaysche Gesetz für geschmolzene Elektrolyte auch bei Verwendung unangreifbarer Elektroden gilt, unabhängig von der Temperatur und der Stromstärke. PbJ_2, $ZnCl_2$ und $SnCl_2$ zeigen Abweichungen von mehreren Prozenten. $CdPb_2$ giebt Ausbeuten zwischen 76—82 %. $AgCl$ zeigt infolge der Reduktion durch die Porzellanmasse etwas grössere als normale Werte.

Ein anderes Mittel zur Vermeidung der Diffusion als die Umhüllung der Elektroden bis auf die Spitzen mit Glasröhren besteht im Gebrauch von Thondiaphragmen, welche auch für geschmolzene Lösungen recht befriedigende Ausbeuten des Stromes gewährleisten. *W. Böttger.*

---

63. **Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden** von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 123—126. 1900). Die Versuche betreffen Beryllium- und Kadmiumhydroxyd und haben für das letztere zu ähnlichen Ergebnissen wie mit Manganhydroxydul geführt. *W. Böttger.*

---

64. **Über die Einwirkung substituierter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zur quantitativen Zinkbestimmung** von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 90—93. 1901). Durch Methyl-, resp. Dimethylamin wird $Zn^{\cdot\cdot}$ als $Zn(OH)_2$ praktisch vollständig ausgefällt. Dies ist durch das letztere so vollständig der Fall, dass mit Hilfe von Dimethylamin Zink bequem gewichtsanalytisch bestimmt werden kann, dagegen macht sich beim Methylamin die Bildung komplexer Kationen in störender Weise geltend.

W. Böttger.

---

65. **Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak** von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 222—227. 1900). Die Versuche wurden unter denselben Gesichtspunkten und wesentlich nach derselben Methode vorgenommen wie beim Manganhydroxyd (**37**, 643). Die Konstanten, welche auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes berechnet wurden, stimmen, wenn von der Seite: $Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl$ ausgegangen wird, weniger gut als die empirischen Konstanten, wenngleich auch diese „Konstanten" einen recht deutlichen Gang zeigen. Die Versuche, bei denen von der anderen Seite der Reaktion ausgegangen wurde, zeigen Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie, solange die Bildung komplexer Zinkammoniumionen durch Anwendung eines verhältnismässigen Überschusses an Zinkion eingeschränkt wurde. Bei Überschreitung des äquivalenten Verhältnisses zu Gunsten des Ammoniaks zeigt sich eine sehr deutliche Zunahme der Konstanten.

Die aus den Versuchen berechnete Löslichkeit des Zinkhydroxyds ergiebt sich zu $2{\cdot}6 \times 10^{-5}$ in Übereinstimmung mit Bodländers Angabe $2{\cdot}5 \times 10^{-5}$.

W. Böttger.

---

66. Studien über die Oxydationspotentiale von F. Crotogino (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24,** 225—262. 1900). Für Oxydationsvorgänge, welche sich unter Verbrauch von Wasserstoffion abspielen, ergiebt sich das Oxydationspotential zu:

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln K \frac{(Ox)^n \cdot (H^\cdot)^{2m}}{(Re)^{n'} \cdot k^m},$$

wobei (Ox), resp. (Re) die Konzentration des Oxydationsmittels, resp. des Reduktionsmittels ist; n, resp. n' sind die bezüglichen Verbindungsgewichtsfaktoren, k ist die Dissociationskonstante des Wassers, K die Reaktionskonstante. Für den Fall, dass die obige Bedingung nicht erfüllt ist, nimmt die Gleichung die einfachere, schon von Peters (**26,** 193) und Schaum an mehreren Vorgängen bestätigte Form an.

Beim Suchen nach einem geeigneten Beispiel für die Prüfung der obigen Gleichung stellt sich der schon von anderen Autoren beobachtete Nachteil der Inkonstanz der Potentialdifferenzen ein, so dass der Verf. sich darauf beschränken musste, die Abhängigkeit des Oxydationspotentials des Permanganats von der Konzentration des Wasserstoffions zu untersuchen. Entsprechend der Theorie ergiebt sich mit ziemlicher Annäherung Proportionalität zwischen dem Oxydationspotential und dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

An dem Beispiele Jod-Jodkalium prüfte der Verf. die Forderungen der Gleichung für Vorgänge ohne Beteiligung von Säure. Die Versuche erstreckten sich sowohl auf Änderung der Konzentration von Jodion bei Konstanz der Konzentration des Jods, wie auch auf den umgekehrten Fall. Unter diesen Umständen waren die Messungen unsicher. Die aus den Versuchen bei Veränderung der Jodionenkonzentration berechneten Reaktionskonstanten zeigen einen deutlichen Gang. Die Werte steigen für $KJ = 1$, resp. 1024 L. von 12·09 auf 12·87. Die zu den Berechnungen benutzte Wanderungsgeschwindigkeit des Trijodions berechnete der Verf. mit Hilfe der Werte von Le Blanc und Noyes (**6,** 401), resp. Jakowkin (**20,** 19) zu 60. Schliesslich ist noch das Ergebnis von Interesse, dass der Theorie entsprechend eine ziemliche Erhöhung und geringfügige Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration über, resp. unter die Neutralitätskonzentration sich ohne Einfluss erweist.

Versuche über das Potential der Sauerstoffelektrode bestätigten die bekannte grosse Inkonstanz. Speziell für die Knallgaskette ergab sich der Wert 1·026, mit einer Abweichung von 0·049 Volt von Smales (**14,** 602) Beobachtung.

Die mit Sauerstoff-Luft angestellten Versuche zeigten starke Schwankungen, doch wurde auch einmal 0·056 Volt beobachtet, während Smale 0·062 angiebt.

Die Betrachtungen des Einflusses der Säure auf Oxydationsmittel hat zur Ausarbeitung einer Methode zur Trennung des Jods von Brom und Chlor durch Permanganat geführt. Bei Verwendung geeigneter Konzentrationsverhältnisse von Natriumacetat und Essigsäure gelingt die Trennung bei Durchleiten von Wasserdampf und Absorption des Jods durch arsenige Säure, während bei weiterem Ansäuern mit Schwefelsäure nach den Angaben von Jannasch Oxydation des Broms erfolgt. Ein elektrisches Titrationsverfahren zur Bestimmung des Jods führt auch zum Ziele, wenn sich auch auf diese Weise etwas höhere Werte ergeben.

W. Böttger.

Argon und seine Begleiter.

Von

Professor **William Ramsay,** F. R. S., und Dr. **Morris W. Travers**.

„Natura nihil agit frustra, is the only indisputed Axiome in Philosophy. There are no Grotesques in Nature; not anything framed to fill up empty Cantons, and unnecessary spaces."
Sir Thomas Browne's, Religio Medici."

Eingereicht am 13. November, veröffentlicht am 15. November 1900.

(Mit 11 Figuren im Text und Tafel I.)

Einleitung.

Am 9. Juni 1898 hatten wir die Ehre, der Gesellschaft eine vorläufige Mitteilung: „Krypton, ein neuer Bestandteil der atmosphärischen Luft", vorzulegen, und am 16. Juni teilten wir das Vorhandensein von zwei anderen Gasen in der Luft mit, welche wir „Neon" und „Metargon" nannten. Bei der Tagung der British Association in Bristol gaben wir dann eine kurze Beschreibung dieser Gase und veröffentlichten die Entdeckung eines weiteren, welches schwerer als jene ist, und dem wir den Namen „Xenon" beilegten. In einer Mitteilung der „Nature" vom Oktober 1898 machte Herr Baly auf die Anwesenheit von Heliumlinien im Spektrum des „Neon" aufmerksam; die D_3-Linie war vorher von Professor Kayser in Bonn („Chemical News", 23. August 1895) und Dr. Friedländer in Berlin (ibid. 9. Dez. 1895) in atmosphärischer Luft beobachtet worden. Seit Veröffentlichung der oben erwähnten vorläufigen Notizen haben wir uns mit dem Studium dieser Gase beschäftigt; zunächst ist hervorzuheben, dass es uns nicht möglich war, das Metargon zu isolieren. Es muss daran erinnert werden, dass Prof. Schuster in einer Mitteilung an die „Nature" gezeigt hat, dass das Spektrum des Metargons ziemlich analog dem des Kohlenstoffs in dem „Swan"-Spektrum ist. Dies konnten wir bestätigen; wir liessen nun durch das mit Sauerstoff vermischte Gas in Gegenwart von Natron längere Zeit Funken durchschlagen, um so den enthaltenen Kohlenstoff

zu oxydieren und zu entfernen. Trotzdem war in einer Plückerschen Röhre und bei einem Druck von einigen Millimetern Quecksilber das Kohlenstoffspektrum noch sichtbar. Wir neigten dahin, dieses Spektrum der Gegenwert einer Verbindung von Kohlenstoff mit einem der in der Regel inaktiven Gase zuzuschreiben. Indes konnten wir seitdem das Spektrum nicht wieder erhalten, und so halten wir es für wahrscheinlich, dass nach dem Durchschlagen der Funken bei der Entfernung des Sauerstoffs mit dem dabei verwendeten Phosphor etwas Kohlenstoff hineingekommen ist. Remsen[1]) hat beobachtet, dass gewisse Proben gelben Phosphors Kohlenstoff, wahrscheinlich als Verbindung, enthalten, und dass beim Verbrennen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd sich bilden. Wir müssen also nach der vermeintlichen Reinigung von Kohlenstoffverbindungen wieder Kohlenoxyd in das Argon, welches der Hauptbestandteil des Gases war, hineingebracht haben, und als wir dann noch das dem des Kohlenstoffs ähnliche Spektrum erkannten, schrieben wir es der Gegenwart des „Metargons“ zu. Der gegenwärtig verwandte Phosphor giebt kein solches Spektrum mehr, und deshalb müssen wir unsere Angaben über das vermutete Gas zurücknehmen.

Als wir eine Mischung von reinem gelben Phosphor mit Kohle verwendeten, um den Sauerstoff von Argon zu trennen, zeigte das zurückbleibende Gas ganz dasselbe Spektrum, welches wir als das des Metargons beschrieben hatten; auch hier die breiten Banden im Violett, welche im Spektrum von reinem Kohlenoxyd fehlen, aber in dem von Cyan deutlich sichtbar sind. Etwas roher Phosphor, der uns freundlichst von Mr. George Albright überlassen war, gab, zur Trennung des Sauerstoffs vom Argon verwandt, das gleiche Spektrum.

Wir können nur bedauern, dass eine so einfache Ursache uns zu irrigen Schlüssen geführt hat, die wir hiermit zurücknehmen.

Aus dem Folgenden scheint hervorzugehen, dass die in der Luft enthaltenen inaktiven Gase eine wohl definierte Reihe darstellen, die der der Halogene und der Alkalien parallel läuft. So erhalten wir:

?	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium

Dass in der atmosphärischen Luft noch ein Gas mit grösserem Atomgewicht als dem des Xenons gefunden wird, ist nicht wahrscheinlich. Die Frage nach dem Vorläufer des Heliums wird später erörtert werden. Als Atomgewichte dieser Gase sind ihre doppelten Dichten

[1]) Americ. Chem. Journ. **5**, Nr. 6.

genommen, denn die Annahme ist offenbar wohlbegründet, dass bei einem Verhältnis von **1·66** zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Volum und der bei konstantem Druck Atom und Molekül identisch sind. Wenn man diese Annahme, die durch physikalische Überlegungen völlig gerechtfertigt ist, zurückweist, so können diese Elemente überhaupt keinen Platz im periodischen System finden. Dies ist vollständig ausgeschlossen, wie es sich zeigen wird, wenn die Frage der Atomgewichte erörtert wird.

Die Absonderung dieser Gase von der Luft und ihre Trennung voneinander ist sehr mühsam und erfordert viel Zeit und Geduld; ausserdem ist ihre Reinheit nicht leicht festzustellen. Das Spektroskop ist allerdings gut zu verwenden, wenn es sich darum handelt, den Hauptbestandteil eines Gasgemisches zu erkennen. Es ist vorteilhaft, bei Benutzung des Instruments die Linsen und den Spalt zu entfernen und den kapillaren Teil der *Plückerschen* Röhre in einem Abstand von 2 bis 3 m zu beobachten. Die stark beleuchtete Kapillare bildet dann selbst einen genügend scharfen Spalt, und das Spektrum ist äusserst glänzend. Diese Methode ist indessen nicht gut anwendbar, wenn ein Gas nur spurenweise in anderen enthalten ist. Durch Änderung des Druckes in der *Plückerschen* Röhre und durch Einschalten einer Leidener Flasche und einer Funkenstrecke wird es oft möglich, auch einen kleinen Anteil eines dieser Gase in einer grossen Menge eines anderen zu erkennen; bestenfalls aber ergeben sich so nur annähernde Resultate. Endgültig liess sich die Reinheit nur durch Wägungen feststellen. Wenn zwei Gasmengen annähernd gleiche Dichte zeigten, wurden sie fraktioniert und dann ihre Dichten wiederum verglichen. Hatten sich diese beim Fraktionieren nicht geändert, so wurden die Gase als homogen und identisch betrachtet.

Der bei den Untersuchungen verwendete Apparat.

Es wird am kürzesten und klarsten sein, wenn wir zunächst den Apparat und die Methoden beschreiben, die wir für geeignet hielten zur Herstellung der flüssigen Luft, zur Fraktionierung der Gase, zur Bestimmung ihrer Dichte, ihres Brechungsvermögens und des Verhältnisses ihrer spezifischen Wärmen und schliesslich zur Messung ihrer Dampfdrucke. In einigen Fällen sind die Methoden schon früher angewendet worden. Dort wollen wir uns darauf beschränken, die für den speziellen Zweck notwendigen Änderungen anzugeben und uns auf die früher veröffentlichten Mitteilungen beziehen.

Die Verflüssigung der Luft[1]) wurde ausgeführt mit Hilfe eines Apparates, der nach Zeichnungen des Erfinders, Dr. Hampson, von

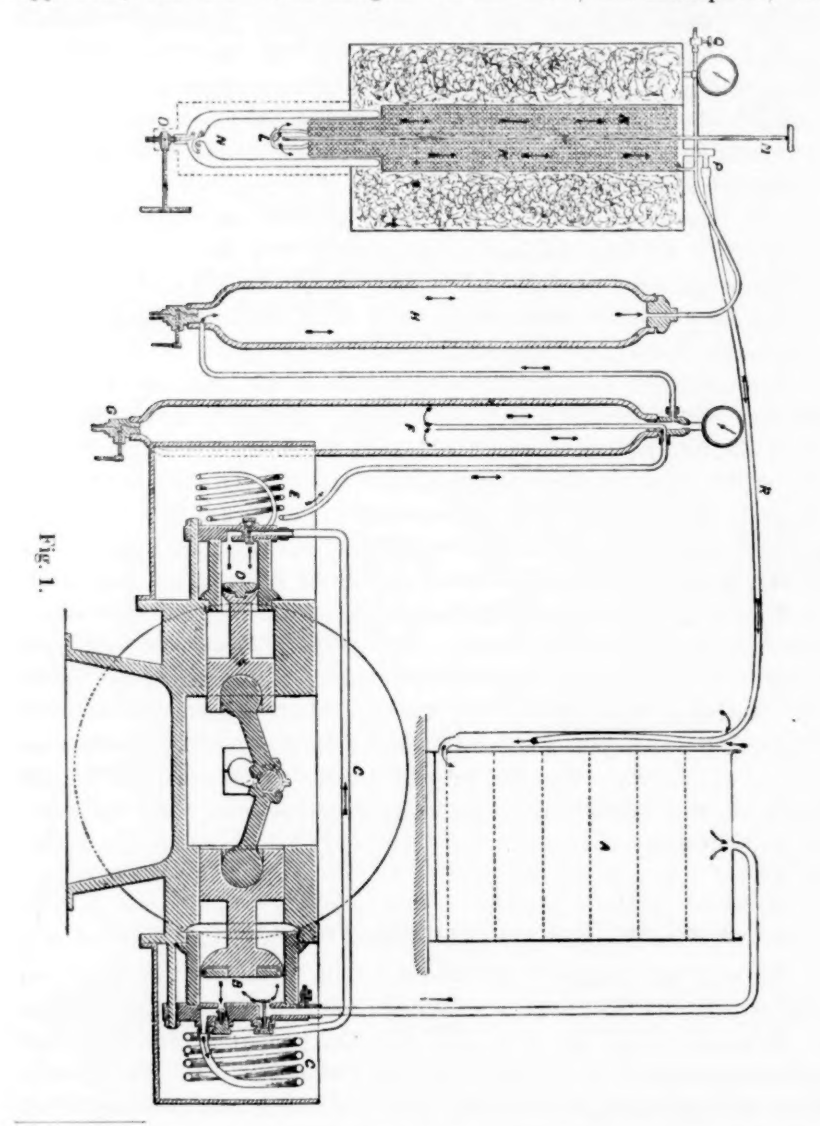


Fig. 1.

[1]) Bis zum April 1899 erhielten wir unseren Bedarf an flüssiger Luft von „Brins" Sauerstoff-Gesellschaft. Wir ergreifen diese Gelegenheit, um Herrn Murray und Dr. Hampson unseren herzlichsten Dank dafür auszusprechen, dass sie uns damit freundlichst versorgt haben.

der „Brin“-Sauerstoff-Gesellschaft hergestellt war. Das Prinzip ist das gleiche wie bei der Maschine von Dr. Linde. Es beruht darauf, dass sich Luft, die vorher zu einem Druck von 150 bis 175 Atmosphären zusammengepresst war, durch ein Ventil *B*, das durch die Spindel *M* reguliert wird, ausdehnt. Der „Thomson-Joule Effekt“ wird dabei ausgenutzt, und die ausgedehnte Luft bestreicht aufsteigend die Oberfläche der Schlange *KK*, welche sie vorher im zusammengepressten Zustand nach unten gehend passiert hatte. Hierbei kühlt sich die Schlange allmählich ab, und indem bei der Ausdehnung mehr und mehr Wärme verbraucht wird, wird schliesslich die Temperatur erreicht, bei der sich die Luft verflüssigt. Die Flüssigkeit sammelt sich in dem evakuierten Kessel *N* und kann durch den Hahn *O* abgelassen werden. Die Luft wird komprimiert durch einen „Torpedo-Luft-Kompressor“, wie er von der Whitehead Company in Fiume in Österreich angefertigt wird. Sie tritt in den Kompressor ein durch einen Niederdruckreiniger *A*, bestehend aus einer Trommel, die von einzelnen mit gelöschtem Kalk beschickten Wänden durchsetzt ist, damit zunächst die Kohlensäure absorbiert wird. In dem ersten Cylinder *B* wird die Luft auf einen Druck von 60 Atmosphären zusammengepresst und gelangt dann durch das Rohr *C* und ein Einflussventil in den Cylinder *D*, wo der Druck so weit als wünschenswert gesteigert wird. Weiter geht die Luft durch die Kühlschlange *E* in den Raum *F*, wo das Wasser, das, um die Reibung zu verringern, in die Cylinder hineinkommt, abgesondert und durch den Hahn *G* abgelassen wird. Schliesslich passiert sie einen Hochdruckreiniger *H*, in dem sich Stücke von Kali befinden, welche die Wasserdämpfe und Spuren von CO_2, die etwa in dem Niederdruckreiniger nicht absorbiert worden sind, zurückhalten; dann tritt die Luft in den Verflüssigungsapparat ein. Der Kompressor erfordert zum Betrieb etwa 5 Pferdekräfte; er liefert, wenn mit 175 Atmosphären gearbeitet wird, $1^1/_4$ Liter flüssige Luft in der Stunde. Die Luft beginnt acht Minuten nach Ingangsetzung der Maschine herauszufliessen. Zum Ölen, Reinigen etc. ist nicht mehr Zeit erforderlich, als bei einer gewöhnlichen Dampfmaschine.

Zum Fraktionieren der Gase wurde ein Apparat verwandt, wie er ähnlich schon in dieser Zeitschr. (**28**, 247) beschrieben worden ist. Es bleibt hier nur noch zuzufügen, dass die Kugel *b* verhältnismässig kleiner genommen wurde, da ja nur geringe Gasmengen zur Verfügung standen; das röhrenförmige Gefäss *a* enthielt 35 ccm. Das Gas liess sich nun in *a* durch Heben des damit verbundenen Reservoirs um mehr als eine Atmosphäre zusammenpressen, wodurch die Verflüssigung

erleichtert wird. Diese Anordnung war von besonderem Vorteil bei der Trennung des Neons vom Argon und bei der Verflüssigung von Argon, dem die schwereren Gase beigemischt sind; diese konnten so erhalten werden, ohne dass es nötig war, die Luft unter vermindertem Druck zu kochen.



Fig. 2.

Wenn man das in der Zeichnung angegebene evakuierte Gefäss in einen weiteren, mit flüssiger Luft gefüllten Behälter brachte, und wenn man noch in ersterem den Druck reduzierte, so liess sich eine Temperatur von —205° erreichen und auch mit wenig Mühe erhalten, da die Wärme nur langsam eindringen konnte. Diese Einrichtung erwies sich als besonders geeignet zur Trennung des Neons vom Argon, zu der des Argons von den schwereren Gasen war sie nicht notwendig.

Bestimmung der Dichte.

Die Dichten der bei der fraktionierten Destillation erhaltenen Gase zeigen am sichersten den Verlauf des Fraktionierens an. Es wurde deshalb während der Untersuchung eine grosse Anzahl von Dichtebestimmungen ausgeführt. Ausser bei Argon waren die zu unserer Verfügung stehenden Gasmengen äusserst gering. Wir waren deshalb gezwungen, die Wägekölbchen so klein zu nehmen, als es sich mit der wünschenswerten Genauigkeit vereinigen liess, und einen mit Manometer versehenen Gasbehälter zu konstruieren, um möglichst viel Gas in die Kölbchen hineinzubringen.

Vor etwa vier Jahren sprach ich mich zusammen mit Dr. Norman Collie in einer der Chemical Society vorgelegten Mitteilung dahin aus, dass es möglich sei, die Dichte von Helium bis auf 1% genau zu bestimmen durch Wägung des Gases in einem Kölbchen von etwa 30 ccm Inhalt. Die mit dem viel schwereren Gas Argon erhaltenen Resultate zeigten natürlich weit bessere Übereinstimmung. Wir fanden, dass die Genauigkeit solcher Bestimmungen allein durch die Empfindlichkeit der Wage bedingt ist. Da nun Neon, das leichteste der Gase, fünfmal so schwer als Helium ist, entschlossen wir uns, ein Kölbchen von 7 ccm zu verwenden. Unabhängig voneinander von uns beiden an der gleichen

Gasmenge ausgeführte Dichtebestimmungen zeigten, dass es möglich war, genügend genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, selbst wenn der Druck des Gases weniger als 20 mm *Hg* betrug. Dies lässt sich aus der folgenden Tabelle ersehen. Das verwendete Gas ist etwas Helium enthaltendes Neon. Das Kölbchen fasste 7·152 ccm.

Bei allen diesen Bestimmungen sind die Dichten auf $O = 16$ bezogen.

	Gewicht des Gases	Druck	Temperatur	Dichte
W. R.	0·00531 g	788·6 mm	16·20°	8·48
M. W. T.	0·00339	505·1	16·95	8·44
W. R.	0·00331	422·5	18·40	9·94
M. W. T.	0·00320	417·2	20·15	9·80

Die Wägekölbchen. Es wurden drei Kölbchen verwendet, welche 163·170 ccm, 32·138 und 7·152 ccm fassten. Das grösste wurde nur zur Bestimmung der Dichte von reinem Argon verwandt. Zugeschmolzene Glaskölbchen von gleichem äusseren Volum wie die Wägekolben wurden als Gegengewichte benutzt.

Die Gewichte. Die Werte der Gewichte wurden sorgfältig auf das eines Zentigrammreiters bezogen. Es war nicht notwendig, ihre absoluten Werte zu kennen, da ja die Volume der Kolben bestimmt waren, indem man sie mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt mit denselben Gewichten, die zur Wägung der Gase verwendet wurden, wog. Die Gewichte der Gase wurden mit Hilfe der Gewichte der gleichen Volume Wasser auf dasselbe Volum Sauerstoff reduziert. Das Gewicht von einem Liter Sauerstoff wurde als 1·4296 g genommen [1]).

Die Wage. Die Kölbchen wurden mit einer langarmigen Oertling-Wage bis auf 0·01 mg genau gewogen. Man liess sie gewöhnlich vor der endgültigen Messung eine halbe Stunde lang im Wagekasten hängen.

Die Darstellung der Gase. Durch die mit Sauerstoff gemischten Gase liess man in Gegenwart von Natron Funken durchschlagen, um den Stickstoff etc. zu entfernen. Der Sauerstoff wurde dann mit Hilfe von Phosphor entfernt, und von den dabei entstehenden Verbrennungsprodukten wurde gleichzeitig der Wasserdampf absorbiert.

[1]) Phil. Trans. **1**, 201 (1895). Bei früheren Bestimmungen mit denselben Kölbchen wurden verschiedene Gewichte benutzt, und es hatten sich für die Volume ziemlich die gleichen Werte ergeben. Da diese nun auf Wasser bezogen wurden, so ist beim Vergleich mit den früher bestimmten Dichten keine besondere Korrektion notwendig.

Da dieser Prozess von früher beschriebenen Methoden etwas abweicht, so ist es angebracht, näher darauf einzugehen. Nach Einwirkung der Funken wurde das Gas in eine Bürette gebracht und das Natron entfernt. Dann füllte man eine Röhre völlig mit Quecksilber und brachte ein etwa erbsengrosses Stück Phosphor hinein, so dass es auf dem Quecksilber schwamm. Um den Phosphor zu schmelzen, wurde dann das Ende der Röhre erwärmt und dann das Gas aus der Bürette durch das Quecksilber blasenweise hinaufgelassen; jedesmal, wenn eine Blase nach oben kam, verursachte sie ein Aufflammen des Phosphors. War alles Gas eingeführt, so erwärmte man wieder das Ende der Röhre, wobei ein Regen von Phosphor niederfiel. Nach Abkühlung konnte das Gas nach Belieben herausgelassen werden; oft blieb es auch bis zu seiner Verwendung in der Röhre. Es scheint notwendig, dass das Gas, welches man zum Phosphor lässt, genügend Sauerstoff enthält. Denn wenn jener nicht entflammt, so findet man im Spektrum noch Phosphorlinien; gleichwohl wenn der Phosphor thatsächlich Feuer fängt, ist dies noch kein Beweis für die Anwesenheit irgend einer flüchtigen Verbindung im Gas.

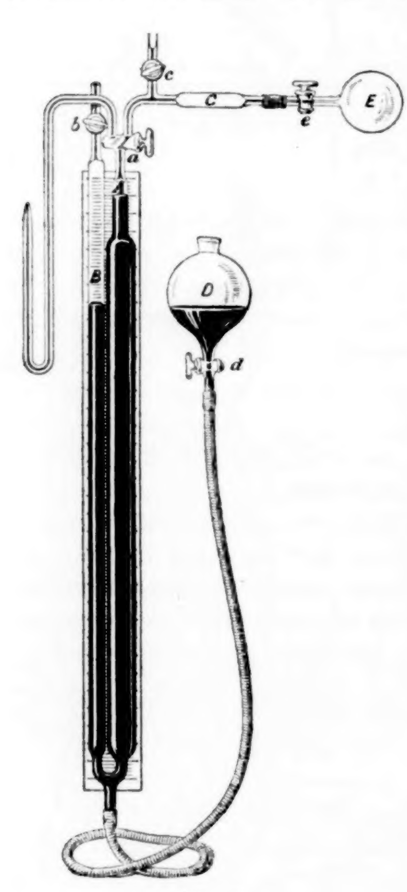


Fig. 3.

Der zur Einführung des Gases in das Kölbchen verwandte Apparat ist in Fig. 3 gezeichnet. Das Gas kann durch den Heber in die Bürette *A* gebracht werden, und diese lässt sich mit der Kugel *E* in Verbindung setzen. Das Seitenrohr *B*, welches den gleichen Durchmesser wie die Bürette besitzt, gestattet, die Kugel zu füllen, und ermöglicht die Messung des Gasdruckes, wobei jede Korrektion wegen Kapillaritätserscheinungen wegfällt. Der Druck wurde an einer versilberten Glasskala abgelesen, auf der die Bürette befestigt war. Das Rohr *c* mit einem

Durchmesser von etwa 2·5 mm enthielt an einer Stelle amalgamierte Silberfolie, welche etwaige kleine Quecksilbertropfen, die mit dem Gasstrom in die Kugel *E* hätten hineinkommen können, zurückhielt. Der Apparat war durch den Hahn *c* mit der Pumpe verbunden.

Die Versuchsanordnung war kurz folgende: Der Apparat wurde zunächst ganz bis zu den geschlossenen Hähnen *a* und *b* mit Quecksilber gefüllt; dann wurde das Reservoir *D* gesenkt, um in den Röhren *A* und *B* ein Barometervakuum zu erzeugen; danach wurde der Hahn *d* geschlossen. Nun wurde die Kugel *E* mit *C* verbunden durch ein kurzes, dickwandiges Gummistück, das man an beiden Enden mit Draht befestigte. Die Kugel selbst wurde in eine kleine Pappschachtel eingeschlossen, in der sich auch die Thermometerkugel befand. Die Hähne *a*, *c* und *e* wurden dann gedreht, um das Innere des Apparats mit der Pumpe in Verbindung zu bringen. Es war vor allem notwendig, die Luft aus der Bohrung des Hahnes *a* zu entfernen, da deren Volum dem des gewogenen Gases gegenüber sehr in Betracht kommt. Nachdem der Apparat ausgepumpt war, schloss man den Hahn *a* und liess durch Drehen des Hahnes *d* das Quecksilber in die Bürette laufen. Das Gas wurde dann durch den Heber in die Bürette gelassen und der Hahn *c* geschlossen. Indem man dann den Hahn *a* drehte, trat das Gas in die Kugel ein, wobei das Gefäss *D* in solcher Lage gehalten wurde, dass das Quecksilber nicht über *a* hinaufsteigen konnte. Der Hahn *b* wurde dann geöffnet, während der Hahn *a* momentan geschlossen war, um zu vermeiden, dass etwas Quecksilber nach *C* hinaufgeschleudert wurde. Dabei war das Reservoir *D* so gestellt, dass die Oberfläche des Quecksilbers in *A* möglichst nahe beim Ende der Röhre lag. Nach etwa einer Viertelstunde wurden Temperatur und Druck gemessen, der Hahn *e* geschlossen und der Barometerstand abgelesen. Das in der Röhre *C* und in der Bürette enthaltene Gas wurde durch Auspumpen entfernt und gesammelt und dann die Kugel vom Apparat abgenommen und im Wagekasten aufgehängt.

Nachdem die Kugel gewogen war, wurde sie wieder am Apparat befestigt und dann nach Auspumpen von *C* der Hahn *e* geöffnet und das Gas aus der Kugel durch Auspumpen entfernt. Die Kugel wurde dann leer gewogen, und das Gewicht des Gases ergab sich als der Unterschied zwischen den beiden Wägungen. Wurde eine der kleineren Kugeln verwendet, so war es nicht nötig, irgend eine Korrektur wegen Zusammendrückung durch den Atmosphärendruck anzubringen.

Die Darstellung des Neons.

Der Vorgang, der zur Entdeckung des Neons geführt hat, war die Fraktionierung einer grossen Menge flüssigen Argons. Eine teilweise Beschreibung davon wurde schon früher (**28**, 247) gegeben, wo wir die Darstellung und einige der Eigenschaften des reinen Argons mitgeteilt haben; ferner auch in der Arbeit: Über die Begleiter des Argons (**35**, 634). Indessen wollen wir hier zur Vervollständigung die Hauptsachen wiederholen.

Die ganze von uns dargestellte Menge Argon, etwa 15 Liter, wurde in einer Kugel verflüssigt, die in unter vermindertem Druck siedende flüssige Luft eintauchte. Die Kugel wurde dann mit einer Reihe von Quecksilberbehältern in Verbindung gebracht und die verschiedenen Fraktionen des Gases gesammelt. Die übrig bleibende Flüssigkeit liess man dann verdampfen und brachte das Gas wieder in das Gasometer, in dem es sich anfänglich befunden hatte. Die erste Fraktion des Gases zeigte sich reich an Neon, und dann fand sich auch Helium darin. Nach wiederholter Fraktionierung war die Dichte schliesslich gleich 14.

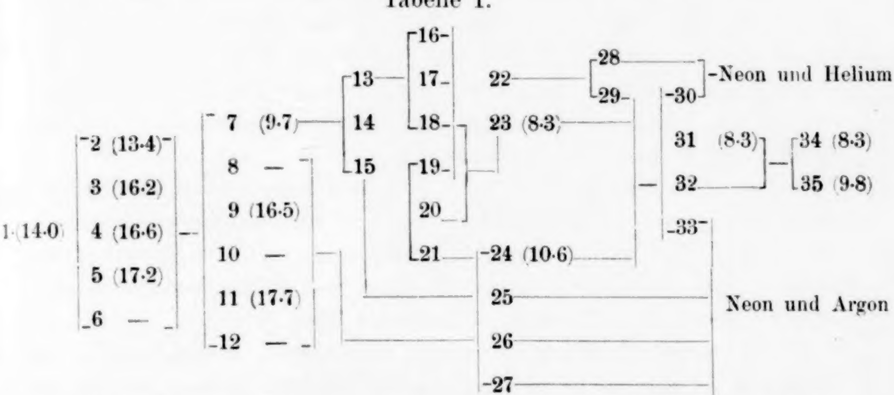
Die Hauptmenge des Argons wurde einer zweiten Fraktionierung unterworfen, und man erhielt eine weitere Quantität Neon. Eine dritte Verflüssigung des Argons ergab ein erstes Destillat, dessen Dichte nur wenig kleiner war, als die des Argons, nämlich 19·05. Nachdem ein Sechstel des Argons verdampft war, zeigten die weiteren Fraktionen keine Änderung der Dichte; deshalb konnte man annehmen, dass die mittleren Fraktionen aus reinem Argon bestanden.

Das Gas von der Dichte 14 wurde mit Hilfe des in Fig. 2 gezeichneten Apparates weiter fraktioniert. Das Gas wurde aus dem Gasbehälter *a* in die Kugel *b* eingeführt; diese tauchte in flüssige Luft, die unter vermindertem Druck siedete. Der Apparat war durch einen Hahn mit einer Töplerschen Pumpe verbunden. Bevor man das Gas einliess, wurde alle Luft entfernt. Indem man das mit *a* verbundene Reservoir hob und so eine Atmosphäre Überdruck erzeugte, kondensierte sich die Mischung von Neon und Argon in der Kugel *b*. Dann wurde der Hahn am Gasbehälter *a* geschlossen, und man liess die Flüssigkeit einige Minuten in *b*, so dass sie homogen werden konnte.

Indem man das Quecksilbergefäss senkte und den Hahn öffnete, liess man einen Teil des Gases, ungefähr ein Fünftel der ganzen Menge, in den Gasbehälter überkochen, wobei man die Temperatur der Kugel so tief wie möglich hielt. Diese Fraktion des Gases, die den grösseren Teil des niedriger siedenden Bestandteils enthielt, wurde in eine Röhre übergeführt, und dann eine zweite, dritte und vierte Fraktion in gleicher

Weise hergestellt. Der letzte Teil wurde durch die Pumpe entfernt und wie gewöhnlich gesammelt. Diese fünf Fraktionen, die aus annähernd gleichen Mengen Gas bestehen, bilden eine Reihe mit steigenden Dichten. In beigefügter Tafel sind sie mit den Nummern 2 bis 6 bezeichnet. Die Methode, nach der sie weiter fraktioniert wurden, ist folgende:

Tabelle 1.



Die schwerste Fraktion 6 brachte man in den Gasbehälter und verflüssigte sie in der Kugel; einen Teil davon liess man in den Gasbehälter überkochen und brachte den Rückstand, die schwerere Portion 12, in eine Röhre. Dann brachte man den nächst schweren Teil 5 in den Gasbehälter, verflüssigte ihn in der Kugel zusammen mit dem schon darin befindlichen Gas und bildete bei der Verdampfung daraus nacheinander zwei Fraktionen. Diese Operation wurde mit jeder der anfänglichen Fraktionen wiederholt, wobei die in den Gasbehälter übergenommene Gasmenge jedesmal zunahm, so dass man schliesslich sechs nahezu gleiche Fraktionen erhielt, die in der Tabelle durch die Nummern 7 bis 12 dargestellt sind.

Dieser Prozess ermöglicht, wie aus der Tafel deutlich hervorgeht, mit einem bestimmten Grad von Genauigkeit die Trennung des leichten und des schweren Bestandteils der Mischung. In Fraktion 7 fand man bei spektroskopischer Untersuchung nur eine Spur von Argon, während Fraktion 12 fast ausschliesslich aus diesem Gas bestand. Ausserdem zeigte sich, dass das Gas mit der Dichte 9·7 bei — 200° und einem Druck von zwei Atmosphären sich nicht verflüssigen liess.

Um jetzt zu bestimmen, ob Fraktion 7 aus einem homogenen Gas, mit Spuren von Argon vermischt, besteht, war es notwendig, sie weiter zu fraktionieren und jede Fraktion genau spektroskopisch zu untersuchen. Da sich das Gas nicht verflüssigen liess, wurde es mit etwa dem acht-

fachen Volum Sauerstoff vermischt; die Mischung wurde in dem Apparat verflüssigt und dann in drei Fraktionen, 13, 14 und 15 verdampft. Nach Trennung des Sauerstoffs von dem inaktiven Rückstand konnte allein in der dritten Fraktion 15 bei Untersuchung des Sprektrums Argon entdeckt werden. Eine Photographie des Spektrums der leichteren Fraktionen liess die den Wellenlängen 5876 und 5016 entsprechenden Linien erkennen. Das Gas enthielt also Helium, das demnach in der Atmosphäre vorhanden ist; damit waren Kaysers und Friedländers Beobachtungen bestätigt. Nachdem die Gegenwart dieser Linien erkannt war, konnte man auch mit einem geradsichtigen Spektroskop die hauptsächlichsten Heliumlinien beobachten.

Diese Entdeckung lenkte die Arbeit in eine neue Richtung; mit nicht sehr grossen Schwierigkeiten war die Trennung des leichten Gases von Argon gelungen; es schien wahrscheinlich, dass die Trennung von zwei so nahe verwandten Gasen wie Neon und Helium bedeutend mühsamer sein werde; dies zeigte sich in der That.

Die nächste Aufgabe bei der Fraktionierung bestand darin, die Portionen 13 und 14 je in drei Teile zu spalten, indem man sie mit Sauerstoff gemischt destillierte. Der Sauerstoff wurde aus jeder Fraktion einzeln entfernt; nach spektroskopischer Untersuchung wurden dann die Fraktionen 16, 17 und 19, welche die Hauptmenge des Heliums enthielten, vermischt; die Fraktionen 18 und 20 bestanden aus fast reinem Neon. Die Dichte der letzten Fraktion 23 war 8·3. Die Teile 8 bis 12 zusammen mit 15 und 21 wurden dann weiter fraktioniert und ergaben etwa 20 ccm Neon von der Dichte 10·6, das nur wenig Argon enthielt.

Bis hierher war das Gas nun insgesamt in fünf Portionen geteilt:

I. (22) Zusammengesetzt aus Neon und viel Helium.
II. (23) " " " " Spuren von Helium ($D = 8{\cdot}3$).
III. (24) " " " " " " Argon ($D = 10{\cdot}6$).
IV. (25) " " " " viel Argon.
V. (26) und (27) Rückstände.

Verfolgen wir dies Schema weiter: 22 wurde in zwei Fraktionen geteilt, und die weniger Helium enthaltende mit den Fraktionen 23 und und 24 vermischt. Dieses Gas wurde mit Sauerstoff gemischt verflüssigt und in vier Teile getrennt; die leichteste enthielt Helium, die schwerste Argon. Die beiden mittleren Fraktionen 31 und 32 wurden vermischt und nach Zufügung eines Überschusses Sauerstoff weiter fraktioniert. Die leichteste Fraktion, etwa 10 ccm, hatte die Dichte 8·3 und enthielt noch Helium; Fraktion 35, etwa 5 ccm, besass die Dichte 9·8; eine

dritte Fraktion, die nicht numeriert wurde, da sie nur aus einer ganz geringen Gasmenge bestand, zeigte deutlich das Spektrum des Argons.

Es scheint also ziemlich unmöglich zu sein, diese Gase durch Fraktionieren zu trennen. Wenn es angängig gewesen wäre, die Mischung ohne Sauerstoffzusatz zu verflüssigen, wäre eine Trennung ausführbar gewesen; aber ein Fraktionieren unter solchen Umständen kann immer nur unvollkommen sein. Wir entschlossen uns deshalb, einen anderen Weg einzuschlagen. Dazu war nun eine grössere Menge Neon notwendig, und wir wollen jetzt eine Methode beschreiben, die wir zum Zweck der Entfernung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft erdachten.

Bei Beschreibung des Kompressors (Fig. 1) war erwähnt worden, dass die Luft zum Zwecke der Entfernung von CO_2 zuerst einen Niederdruckreiniger zu passieren hatte, der mit Wänden, die mit gelöschtem Kalk beschickt waren, ausgestattet war. Für gewöhnlich liessen wir die Luft, die sich nicht verflüssigt hatte, am Ende Q in die Atmosphäre austreten. Wenn man sie nun durch den Gummischlauch R, dessen anderes Ende in den Niederdruckreiniger mündet, durchleitete, so kam die gleiche Luft zum zweiten Male in den Kompressor; gleichzeitig ersetzte man den Betrag der sich verflüssigt hatte, durch gewöhnliche Luft, die in den Reiniger und von dort in den Kompressor gebracht wurde. Auf diese Art wurde die Luft, die den Verflüssigungsapparat passierte, wieder und wieder fraktioniert, da die schwereren und leichter kondensierbaren Teile fortgesetzt entfernt wurden, während die leichteren weiter durch die Maschine gingen. Das Ausflussventil am Ende des Verflüssigungsapparates wurde durch dicken Gummischlauch mit der Kugel a (Fig. 4) verbunden; diese tauchte in ein evakuiertes Gefäss, das mit flüssiger Luft, die sich ja fortdauernd während des Prozesses

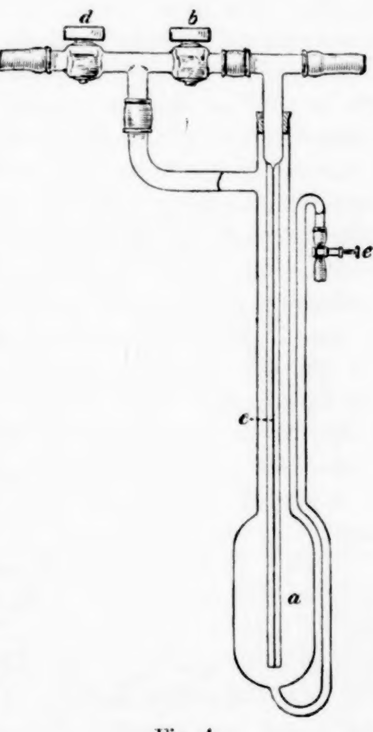


Fig. 4.

bildet, gefüllt war, d. h. mit dem Teil der ganzen in die Maschine gelangenden Luftmenge, die sich kondensierte. Der Siedepunkt dieser flüssigen Luft war ungewöhnlich niedrig, denn sie enthielt infolge des Zirkulationsprozesses mehr Stickstoff als gewöhnlich. Die in die Kugel *a* eintretende Luft stand unter einem Druck von etwa $2^1/_2$ Atmosphären, wie das Manometer anzeigte. Wenn die Kugel *a* nahe bis zum Rand mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde der Hahn *b* geschlossen, so dass die komprimierte Luft nicht mehr ungehindert in die Kugel eintreten konnte, sondern das Kapillarrohr *c* passieren musste und in Blasen in der Flüssigkeit aufstieg. Wenn der Hahn *d*, der durch eine Röhre mit einem grossen Gasbehälter verbunden war, geöffnet wurde, so verdampfte die Flüssigkeit in der Kugel; war etwa ein Sechstel in das Gasreservoir übergegangen, so unterbrach man diesen Teil des Vorganges. Durch Schliessen der Hähne *b* und *d* und Öffnen der Schraube *c* wurde die Flüssigkeit herausgepresst und lief in das äussere Gefäss, wo sie das Volum der zur Kondensation verwendeten Luft vermehrte. Auf diese Weise wurde der Gasbehälter, der etwa 120 Liter fasste, mit den leichtesten und niedrigst siedenden Bestandteilen der flüssigen Luft gefüllt. Falls andere diese Operation wiederholen wollen, möge eine Vorsichtsmassregel angegeben werden; es ist unbedingt notwendig, während der Verdampfung Luft durch den Inhalt der Verflüssigungskugel hindurch zu blasen. Wird dies versäumt, so findet die Verdampfung hauptsächlich von der Oberfläche statt, und das im Gasbehälter sich sammelnde Gas enthält sehr wenig Neon. Erst nach mehreren vergeblichen Versuchen fanden wir, warum es uns nicht gelingen konnte, ein an Neon reiches Gas zu erhalten. Ausserdem zeigt ja flüssiger Stickstoff sehr leicht die Eigenschaft, sich zu überhitzen und an der Oberfläche zu sieden [1]).

Durch Verbrennen mit Wasserstoff wurde, wie später beschrieben wird, das im Gasreservoir enthaltene Gas von Sauerstoff befreit, von dem es dann nur noch Spuren enthielt; der Stickstoff, aus dem es hauptsächlich besteht, wurde durch eine rotglühende Mischung von Kalk und Magnesium entfernt. Aus den etwa 120 Litern der leichten Luft erhielt man ungefähr 800 ccm an Neon verhältnismässig reichen Argons. Es wurde fraktioniert, ähnlich wie auf Seite 652 beschrieben; anstatt Sauerstoff wurde dabei Stickstoff verwandt, da wir vermuteten, dass Neon in der niedriger siedenden Flüssigkeit löslicher sein würde.

---

[1]) Wir sprechen den Herren Gray, Hehner und Lidbury unseren Dank dafür aus, dass sie diesen Vorgang überwachten.

Es ergaben sich indes keine besonderen Vorteile dabei, so dass bei den ferneren Auflösungen wieder Sauerstoff als Lösungsmittel verwendet wurde; wir kamen dabei bis zu einer Temperatur von — 205°, indem wir den Sauerstoff unter vermindertem Druck sieden liessen (siehe Seite 646).

Das bei dem Prozess erhaltene Gas wurde zusammen mit den leichteren Fraktionen der früheren Versuche (34 und 35) mit 200 ccm Sauerstoff kondensiert und die Flüssigkeit in sechs Fraktionen (36 bis 41) verdampft. Von diesen wurden die drei letzten (39, 40 und 41) ausgeschieden, da sie hauptsächlich aus Argon bestanden. Nach Entfernung des Sauerstoffs durch Phosphor wurde das Gas spektroskopisch untersucht. Die ersten drei Portionen wurden in fünf (42 bis 46) getrennt, von denen die letzte nach Untersuchung wieder ausgeschieden wurde. In jedem Fall bestand die letzte Fraktion hauptsächlich aus Sauerstoff. Die Operation wurde wiederholt mit den ersten drei Fraktionen (42, 43 und 44), und man erhielt so die Teile 47 bis 50. Die letzte Fraktion wurde mit 45 vermischt. Diese Fraktionen enthielten Argon, und man konnte hoffen, dass nur wenig Helium darin enthalten war.

Die beschriebenen Operationen sind graphisch in folgender Tafel dargestellt:

```
                            36)      42 )  ( 47 ------------------- 53
                           (37)        )   (             (51
Light fraktions from       (38)      43 )  ( 48 ----------(52       (54
air, mixed with 34,  {     (39)      44 )  ( 49 --------------------(55
35 and 36                  (40)   Argon    45 ------ 50 ------------(56
                            41)   ausgeschieden   46 ausgeschieden
```

Wir vermuteten, dass Nr. 53, 54 und 55 Helium und kein Argon enthielten, 56 dagegen kein Helium, aber eine grössere Menge Argon. Die ersteren drei wurden weiter fraktioniert, und man fand, nachdem die Hauptmenge verdampft war, im zurückbleibenden Sauerstoff etwas Argon; die Operation wurde nochmals wiederholt und nochmals eine Spur Argon dabei ausgeschieden.

```
                                         Dichte
                       ( 61 . . . .  7·24
          ( 57 )       (
53 )      (     )--    ( 62 . . . .  7·52
54 )--    ( 58 )       (
55 )      ( 59 )       ( 63 . . . .  8·27
          (            ( 64
          60 ---------------- Argon; ausgeschieden
56                                     8·57
```

Die Dichte von 63 zeigte keinen grossen Unterschied gegen die von 56, welches Argon enthielt, indem ja in 63 offenbar auch dies Gas vorhanden ist. Diese beiden wurden deshalb miteinander vermischt und mit 500 ccm Sauerstoff verflüssigt. Die Mischung wurde in zwei Fraktionen gesammelt; die erste, 65, hatte die Dichte 7·24; die letzte, 66, enthielt fast alles Argon aus den letzten Proben.

Es entstand nun die Frage, ob es möglich sei, mit Hilfe dieses Vorgangs das Helium vom Neon zu trennen. Jedenfalls liess sich praktisch das ganze Argon entfernen, was weiter nicht merkwürdig ist, da ja die Siedepunkte von Argon und Sauerstoff nahezu gleich sind. Eine Untersuchung der relativen Löslichkeiten des Heliums und des zu unserer Verfügung stehenden unreinen Neons ergab keinen grossen Unterschied zu Gunsten des letzteren. Die Löslichkeit beider Gase in Sauerstoff war bei — 205°, und unter normalem Druck betrug sie etwa 80 Volume Gas auf 100 Volume flüssigen Sauerstoff. Die Gegenwart von Argon vermehrt die Löslichkeit bedeutend, und in der That scheinen jene beiden Gase in flüssigem Argon unbegrenzt löslich zu sein. Die mit fraktionierender Löslichkeit in flüssigem Sauerstoff erhaltenen Resultate versprachen nicht genug, um uns zu weiterer Benutzung des Verfahrens zu veranlassen.

Weiter wurde dann versucht, mit Hilfe der Diffusion das Neon vom Helium zu trennen. Da die Dichte von Helium rund 2 ist und die von Neon etwa 10, so musste der Diffusionskoëffizient von Helium ungefähr doppelt so gross als der des Neons sein. Es wurde ein kleiner Diffusionsapparat verwendet, wie er ähnlich in den Proceedings (**62**, 318 A in der Figur) beschrieben ist; ein Vorversuch mit Sauerstoff und Wasserstoff zeigte, dass es möglich sei, schon bei einer Operation die Menge des Wasserstoffs beträchtlich zu verkleinern. Wenn man das durchdiffundierende Gas in drei Teilen auffing, deren relative Volume 59, 45 und 16 % des ursprünglichen Volums betrugen, so enthielt der letzte Teil nur noch 16·5 % Wasserstoff, während der anfängliche Prozentgehalt in der Mischung 54 gewesen war.

Alles zur Verfügung stehende Neon, das durch fraktionierende Auflösung in flüssigem Sauerstoff von Argon befreit war, wurde jetzt vereinigt; die Dichte der Mischung war 7·3. Diese wurde dann durch Diffusion in drei gleiche Teile geteilt und diese wieder in gleicher Weise weiterfraktioniert, gerade wie bei fraktionierter Destillation; das heisst Fraktion 1 wurde in den Diffusionsapparat gebracht und die erste durchgehende Menge getrennt aufgesammelt; dann wurde die Fraktion 2 hineingethan, der erste durchgehende Anteil zu 1 hinzu-

gefügt und die Hauptmenge in 2 gesammelt. Jetzt brachte man Fraktion 3 zu dem im Apparat zurückbleibenden Gas und sammelte den zuerst übergehenden Teil in Röhre 2, den Rückstand in Röhre 3. Das ganze Verfahren wurde dreimal wiederholt. Der leichteste Teil zeigte nun ein glänzendes Heliumspektrum. Während der dritten Fraktionierung wurde das diffundierende Gas in vier Teilen gesammelt. Die Dichte des schwersten war 8·90, die des leichtesten 0·24. Den schwersten Teil liess man nochmals diffundieren; das erste Viertel wurde entfernt; die Dichte des Rückstandes war auf 9·18 gestiegen. In jedem Falle liess man vor der Wägung durch das mit Sauerstoff vermischte Gas Funken durchschlagen, um etwa vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Es ist nun deutlich, dass 9·18 ein Minimum für die Dichte des Neons bedeutet.

Da wir gesehen hatten, dass eine ganz vollständige Trennung des Neons von Helium mit Hilfe von Diffusion oder Auflösung nicht ausführbar war, gaben wir diese Versuche auf. Die Trennung wurde schliesslich vervollständigt mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff; die Operation wurde in genau der gleichen Weise ausgeführt, wie die Trennung des Argons von Krypton und Xenon und die der letzteren beiden Gase voneinander, indem man sie mit flüssiger Luft kondensierte.

Der flüssige Wasserstoff wurde hergestellt in einem Apparat, der von einem von uns beiden (M. W. T. **37,** 100) unter Mithilfe des Institutsmechanikers Mr. J. Holding konstruiert war. Da er an jener Stelle genau beschrieben worden ist, genügt hier die Angabe, dass der Wasserstoff, dargestellt aus Zink und Schwefelsäure und nicht weiter gereinigt, als dass man ihn eine mit Kaliumpermanganat beschickte Waschflasche passieren liess, mit dem Whitehead Compressor in eine Reihe von Schlangen gepresst wurde, die mit unter niedrigem Druck siedender flüssiger Luft gekühlt waren. Den Wasserstoff liess man dann in einem Strahl am Ende eines Regenerators austreten, geradeso wie beim Hampson-Apparat. Das Verfahren bietet keine Schwierigkeiten für den, der mit dem Hampson-Verflüssiger vertraut ist, und die Ausbeute ist reichlich und schnell. Verunreinigungen können leicht durch Filtration entfernt werden. Zur vollständigen Trennung des Neons und Heliums sind 100 ccm ausreichend, denn der flüssige Wasserstoff ist ziemlich beständig und verdampft kaum schneller als flüssige Luft.

Wenn man die gemischten Gase in eine mit flüssigem Wasserstoff gekühlte Kugel einlässt, so tritt die ganze Gasmasse auf einmal ein, selbst bei vermindertem Druck, da genügend Neon vorhanden ist, um

das Helium aufzulösen und zu verflüssigen. Der Druck in dem Quecksilbergasbehälter wurde sehr niedrig gehalten, indem man das Reservoir herabstellte, und die erste Fraktion des Gases liess man wieder in den Gasbehälter eintreten. Sie bestand aus Helium, mit einer Spur Neon vermischt. Sie wurde als nicht weiter brauchbar bei Seite gestellt. Der Rückstand wurde durch die Pumpe entfernt und wieder verflüssigt. Indem man dann den Hahn nach der Pumpe öffnete, wurden einige Blasen entfernt. Die zweite Fraktion, die beim Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff einen Dampfdruck von nur wenigen Millimetern besass, wurde durch Pumpen entfernt. Der Rückstand, der nur aus wenigen Blasen bestand, wurde getrennt gehalten, da es nicht ausgeschlossen war, dass er etwas Argon enthielt, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur praktisch gleich 0 ist; nach Entfernung des flüssigen Wasserstoffs wurde er weggepumpt. Aus dem äusserst niedrigen Dampfdruck des Neons beim Siedepunkt des Wasserstoffs liess sich erkennen, dass das Helium vollständig entfernt sein musste. Allerdings ging beim Fraktionieren des ersten Destillats eine kleine Menge Neon verloren, doch da es darauf ankam, reines Neon und nicht reines Helium sich zu verschaffen, so ist dies nicht weiter von Bedeutung.

Die Dichte dieses Neons wurde von uns beiden unabhängig voneinander bestimmt.

	W. R.	*M. W. T.*
Volum der Kugel	32·038 ccm	32·038 ccm
Gewicht des Gases	0·01100 g	0·01120 g
Druck	306·5 mm	313·8 mm
Temperatur	292·05° abs.	292·2° abs.
Dichte des Neons	9·99	9·94

Die Darstellung von Krypton und Xenon.

Diese Gase bleiben bei der Verdampfung von flüssiger Luft zurück, zusammen mit einer grossen Menge Sauerstoff und etwas Stickstoff. Beträchtliche Mengen flüssiger Luft waren zu Abkühlungszwecken gebraucht worden; in den meisten Fällen wurde der Rückstand von einigen ccm, anstatt dass man ihn verdampfen liess, in einem Gasbehälter gesammelt. Wenn eine genügende Menge beisammen war, so wurde der Sauerstoff mit Hilfe von Wasserstoff auf folgende Weise entfernt:

Eine eiserne Röhre, deren innerer Durchmesser etwa $^1/_2$ Zoll betrug, und die mit platiniertem Asbest gefüllt war, wurde durch einen starken Brenner bis zur Rotglut erhitzt. Am einen Ende der Röhre

wurde ein Apparat wie ein Blasrohr angeschraubt; dann führten wir durch die eine der Röhren einen Wasserstoffstrom aus einem Kippschen Apparat, während durch die andere die Mischung, welche die seltenen Gase enthielt, eintrat. Diese Gase brannten, und durch Stellung des Hahns war es möglich, die Verhältnisse ziemlich gut zu regulieren. Um es nun möglich zu machen, den Vorgang sich selbst zu überlassen und ihn gewissermassen automatisch zu gestalten, wurde am anderen Ende der eisernen Röhre als Regulator eine Röhre aus hartem Glas angebracht, deren eine Hälfte mit Kupferoxyd, die andere mit metallischem Kupfer gefüllt war; wenn jetzt durch diese ein Überschuss von Sauerstoff hindurchging, wurde das Kupfer oxydiert, bei überschüssigem Wasserstoff dagegen das Oxyd reduziert. Das andere Ende der Glasröhre war mit einem Reservoir und einem Gasbehälter verbunden. Das entstehende Wasser kondensierte sich in dem Reservoir, welches so eingerichtet war, dass es von Zeit zu Zeit auslaufen konnte, die nun sauerstofffreien Gase gingen in den Gasbehälter. Der Stickstoff wurde dann entfernt durch eine Mischung von Kalk und Magnesium. Diese Mischung absorbiert, wie schon bei Maquenne angegeben ist, den Stickstoff bei weit niedrigerer Temperatur als Magnesium allein; infolgedessen lässt sich in Röhren aus hartem Glas arbeiten. Die einzig notwendige Vorsichtsmassregel ist die, darauf zu achten, dass der Kalk frei von Hydroxyd und Karbonat ist; sonst kann das Magnesium so rasch auf diese Verunreinigungen einwirken und eine solche Menge Gas erzeugen — Wasserstoff und Kohlenoxyd —, dass es bis zu einer Explosion kommen kann. Deshalb sollte der Kalk kurz vor dem Gebrauch frisch hergestellt werden durch mehrstündiges Erhitzen von Karbonat in einem Muffelofen; dann muss er natürlich kurz vor dem Gebrauch mit Magnesiumpulver in gleichen Verhältnissen gemischt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass der stickstoffhaltige Gasstrom langsam über diese auf helle Rotglut erhitzte Mischung streicht; sonst könnte die Röhre schmelzen. Die Geschwindigkeit der Absorption ist unbegrenzt und wird nur durch den Schmelzpunkt bedingt, da bei der Reaktion viel Wärme frei wird. Der Stickstoff wird bei dieser Methode vollständig entfernt, und es bleibt auch keine Spur zurück. Da es aber unmöglich war, Karbonat und Hydroxyd vollständig auszuschliessen, so enthielt das gesammelte Gas immer etwas Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese mussten nachträglich entfernt werden, indem man das Gas über rotglühendes Kupferoxyd leitete und das entstehende Kohlendioxyd im Natronkalk absorbierte.

Die erste Darstellung von Krypton wurde beschrieben in dieser

Zeitschr. **26**, 362. Die Dichte der Argonprobe, die ein sehr leuchtendes Spektrum von Krypton erkennen liess, war 22·5. Wir waren nun überrascht, zu finden, dass bei wiederholtem Fraktionieren die Dichte des Gases, anstatt zu steigen, abnahm. Den Grund dafür erkannten wir später darin, dass das Gas aus dem Fraktionskolben herausgepumpt worden, ohne dass vorher die umhüllende Schicht von flüssiger Luft entfernt war. Unter diesen Umständen blieb das Xenon, dessen Dichte 64 ist, in der Kugel zurück. In einem Fall wurde ihre Schicht entfernt und die kleine zurückbleibende Menge getrennt aufbewahrt; es zeigte sich schliesslich, dass dieses Gas ein vollständig anderes Spektrum besass als das Krypton; es wurde dann „Xenon" genannt. Das Spektrum von Krypton ist bemerkenswert wegen seines Glanzes, und weil schon eine kleine, zusammen mit Argon vorkommende Menge des Gases leicht mit dem Spektroskop erkannt werden kann. Dies brachte uns zu der Ansicht, dass Krypton eine von der des Argons nicht sehr verschiedene Dichte besitze. Überdies schien wiederholtes Fraktionieren den Charakter und den Glanz des Spektrums nicht irgendwie bemerkenswert zu verändern.

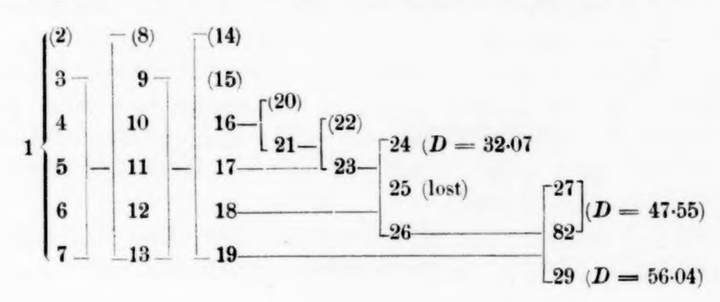
Es würde ermüdend sein, all die Versuche aufzuführen, die vergeblich angestellt wurden, bevor wir das Richtige fanden, nämlich, dass Krypton ein in sehr geringer Menge vorkommendes Gas ist, dessen Dichte aber 40·8 beträgt. Es genügt anzugeben, dass das Gas mehr als zwölfmal fraktioniert worden, und dass 24 Dichtebestimmungen ausgeführt wurden. Wir wollen nun gleich dazu übergehen, die Methode zu beschreiben, nach der Krypton und Xenon in reinem Zustand dargestellt wurden.

Das Gas, welches nach der Verdampfung der bei den verschiedensten Experimenten verwendeten Luft zurückblieb — wir schätzten es auf mindestens 30 Liter —, wurde auf die schon beschriebene Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit. Das übrigbleibende Gas, das natürlich hauptsächlich aus Argon bestand, wurde verflüssigt und fraktioniert, um den schwereren Teil davon abzutrennen. Die verwendete Fraktionierungsmethode war folgende: — Das Gas wurde in dem auf S. 646 beschriebenen Apparat bei der Temperatur von flüssiger Luft verflüssigt. Wenn es reich an Argon war, so war zur Verflüssigung ein gewisser äusserer Druck notwendig. Später aber trat Verflüssigung der Gase und, wenn sie nahezu rein waren, Erstarrung auch unter vermindertem Druck ein. Die leichtere Portion liess man wieder in den Gasbehälter zurückkochen und sammelte den Rückstand. Diese Operation wurde wiederholt, und das zurückbleibende Gas ist als Frak-

tion 1 bezeichnet. Diese ganze Fraktion, etwa 300 ccm, wurde in den Gasbehälter des Verflüssigungsapparates gebracht und bei der Temperatur der flüssigen Luft unter Anwendung eines geringen Druckes kondensiert. Dann liess man die Flüssigkeit in sechs einzelnen Fraktionen in den Gasbehälter zurückdampfen; diese wurden getrennt in den Röhren 2 bis 7 aufbewahrt. Fraktion 2 wurde ausgeschieden, da das Spektrum nur wenig Krypton darin erkennen liess.

Die übrigen fünf Fraktionen, 3 bis 7, wurden einer weiteren Fraktionierung in folgender Weise unterworfen. Die Fraktion, die die grösste Menge Argon (3) enthielt, wurde in den Gasbehälter gebracht und in der Kugel kondensiert. Etwa $^2/_3$ davon liess man abdampfen und brachte das Gas in die Röhre 8; dieses Gas wurde später ausgeschieden. Der Inhalt der nächsten Röhre, 4, wurde dann kondensiert, zusammen mit dem Rückstand 3 und wieder teilweise abgedampft; dies Gas bildete die zweite Fraktion 9 der nächsten Reihe. Dieser Prozess wurde mit jeder der Fraktionen 3—7 wiederholt, wobei die jedesmal weggenommenen Gasmengen so bemessen wurden, dass die sechs entstehenden Fraktionen 8—13 annähernd gleich gross wurden. Die letzte Fraktion wurde durch die Pumpe entfernt, wobei die flüssige Luft aus dem Mantel herausgelassen war, so dass man sicher sein konnte, dass auch keine Spuren von Xenon verloren gingen. Indem endlich die Fraktionen 9—12 in gleicher Weise behandelt wurden, erhielt man sechs weitere Fraktionen 14—19; davon wurden die ersten zwei, 14 und 15, nach spektroskopischer Untersuchung verworfen.

Da die vier übrigen Fraktionen 16—19 bei der Temperatur der flüssigen Luft erstarrten, so dachten wir, es könnte vielleicht durch Mischung der Gase mit Sauerstoff die Trennung schneller und vollständiger herbeigeführt werden. Ein einziger Versuch überzeugte uns genügend davon, dass der Gewinn ein beträchtlicher hätte sein müssen, um für die grössere Mühe und die schwierigere Arbeitsmethode zu entschädigen; die Methode wurde deshalb nicht angewendet.



In Fortsetzung der früheren Methode wurde Fraktion 16 kondensiert und in zwei Anteile 20 und 21 verdampft. Die leichtere Portion 20, etwa zwei Drittel des Ganzen, wurde verworfen; die schwerere 21 wurde zusammen mit Fraktion 17 verflüssigt und wiederum in einen leichten Teil 22, etwa ein Fünftel des ganzen Volums der gemischten Gase, und einen schwereren 23 gespalten. Auf die gleiche Weise erhielt man die Fraktionen 24, 25 und 26 aus 18 und 23, sowie 27, 28 und 29 aus 19 und 26.

In den anfänglichen Stadien der Arbeit war das Spektroskop der einzige Führer bei der Untersuchung der Gase gewesen; später zeigte sich, dass man es jetzt mit Gasen zu thun hatte, die bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr verschiedene Dampfdrucke besassen: während Argon zu seiner Verflüssigung die Anwendung äusseren Druckes erforderte, betrug der Druck des Kryptons höchstens 160 mm, während der des Xenons unmessbar klein zu sein schien.

In anbetracht der Leichtigkeit, mit der diese Gase erstarren, sahen wir uns gezwungen, gewisse Vorsichtsmassregeln zu ergreifen, die sonst nicht notwendig sind. Da die Verflüssigungskugel und der daran befindliche Hals schon vor der Einführung der Gase in flüssige Luft eintauchten, so erstarrten die Gase nicht in der Kugel, sondern im Hals, und da die flüssige Luft verdunstete, fingen sie an, ohne eigentliche Fraktionierung sich zu verflüchtigen. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, wurde das Vakuumgefäss durch eine Klammer in solcher Lage gehalten, dass die Oberfläche der flüssigen Luft gerade den Boden der Verflüssigungskugel berührte; jetzt verdichteten sich die einströmenden Gase in der Kugel und nicht in der Röhre; dann wurde das Gefäss wieder gehoben, so dass die flüssige Luft die Kugel völlig bedeckte. Bei der Fraktionierung von Krypton und Xenon wurden die Gasfraktionen durch die Pumpe weggenommen, da ihre Dampfdrucke zu niedrig waren, um sie in dem Gasbehälter sich ansammeln zu lassen.

Kehren wir jetzt zurück zur Fraktionierung der Gase, aus denen das Argon so ziemlich entfernt war. Wir hatten bis jetzt zusammen fünf Fraktionen erhalten, 24, 25, 27, 28 und 29. Fraktion 25 ging leider durch ein Versehen verloren; da indes die übrigen Fraktionen aus nahezu reinem Krypton und Xenon bestanden und etwa 50 ccm ausmachten, so war der Verlust von nicht allzu grosser Bedeutung. Die folgende Tafel zeigt die bei der nächsten Reihe der Fraktionierungen angewandte Methode.

Die Fraktionen 27 und 28 wurden vermischt; dann liess man jede der drei Gasportionen in der Fraktionierkugel erstarren und trennte sie

24 (D = 32·07) — 30, 31
30 + 31 — (D = 36·6)

27, 28 — (D = 47·55) — 30, 31
31 + 30 — (D = 41·44)

29 (D = 56·04) — 31, 32
32 — (D = 61·7)

in einen leichteren und einen schwereren Anteil. Diese Fraktionen wurden so, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, miteinander vermischt; dadurch erhielt man drei Gasproben, von denen zwei sich mit Hilfe ihrer Spektra als nahezu reines Krypton erkennen liessen. Die dritte von der Dichte 61·7 bestand hauptsächlich aus Xenon. Die beiden leichteren Fraktionen liessen wir wieder einzeln erstarren und trennten sie je in zwei Anteile.

(D = 36·6) — 33 (ein Drittel); 34 (zwei Drittel) (D = 40·82)

(D = 41·44) — 35 (zwei Drittel) (D = 40·73); 36 (ein Drittel)

Die schwereren zwei Drittel des leichten Gases und die leichteren zwei Drittel des schweren Gases hatten die gleiche Dichte.

Da das Atomgewicht des Kryptons von diesen Bestimmungen abhängt, so sollen hier die experimentellen Daten angeführt werden:

	Fraktion 34:	Fraktion 35:
Volum der Kugel	7·152 ccm	7·152 ccm
Gewicht des Gases	0·01515 g	0·01521 g
Druck	470·6 mm	474 mm
Temperatur	18·1°	18·4°
Dichte	40·82	40·73

Weiter wurde das Brechungsvermögen der beiden Proben, bezogen auf Luft, bestimmt; es zeigte sich Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen:

Brechungsvermögen von Fraktion 34	1·450
" " " 35	1·449

Jetzt hielten wir uns, nachdem es gelungen war, zwei Gasmengen durch fraktionierte Destillation von einer leichteren und einer schwereren Verunreinigung zu befreien, welche dann in zwei physikalischen Eigenschaften miteinander übereinstimmten, zu der Annahme berechtigt, dass wir einen bestimmten chemischen Stoff abgesondert hatten.

Die Fraktionen 34 und 35 wurden vermischt und sollen von jetzt ab als reines Krypton bezeichnet werden.

Die Trennung des Xenons von Spuren des Kryptons erwies sich als mehr langwierig als schwierig; denn da ihre Dampfdrucke bei der Temperatur der flüssigen Luft beträchtlich verschieden sind, so schien das Krypton im Xenon gelöst zu bleiben und konnte nur durch wiederholtes Fraktionieren daraus entfernt werden. Fraktion 36, die schwerere Menge aus dem letzten Verfahren, wurde in die Fraktionierungskugel gebracht, wo sie natürlich erstarrte; man liess jetzt das Krypton in die Pumpe abdampfen, wobei so lange gesaugt wurde, als sich noch Gas entfernen liess. Dann wurde das Gefäss mit flüssiger Luft niedergestellt und der Inhalt der Kugel weggepumpt und mit Fraktion 32 vermischt, die von vorigen Fraktionen her aus dem Gas von der Dichte 61·7 bestand (S. 663). Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, wodurch schliesslich der grösste Teil des Xenons aus Fraktion 36 entfernt wurde.

Fraktion 32 wurde dann mehrmals der umgekehrten Operation unterworfen. Man liess das Gas in der Kugel erstarren, die dann mit der Pumpe verbunden und soweit als möglich ausgepumpt wurde. Jetzt wurde die flüssige Luft entfernt und das schwere Gas weggepumpt und gesammelt; das Verfahren wurde wiederholt; dann mischte man das Gas mit Sauerstoff, liess Funken hindurchschlagen zur Entfernung von Spuren von Stickstoff- nnd Kohlenstoffverbindungen und wog es schliesslich. Seine Dichte ergab sich als 62·9. Nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung der ganzen Operation wurde die Dichte von neuem bestimmt.

Volum der Kugel	7·152 ccm
Gewicht des Gases	0·01224 g
Druck	245·4 mm
Temperatur	21·6°

Die aus diesen Zahlen berechnete Dichte ist 64·0.

Durch einen Unfall wurde nach diesem Versuch dem Gas zufällig etwas Luft beigemischt, so dass seine Dichte auf 62·96 sank; indes nach erneutem Fraktionieren wurde die Dichte aus den folgenden Daten wieder bestimmt:

Volum der Kugel	7·152 ccm
Gewicht des Gases	0·01114 g
Druck	225·3 mm
Temperatur	22·45°
Dichte des Xenons	63·64

Die Dampfdrucke von Argon, Krypton und Xenon.

Es war uns nicht möglich, eine Einrichtung zu treffen, bei der die Temperatur von flüssigem Argon, Krypton und Xenon allmählich gesteigert werden konnte, wie dies gewöhnlich geschieht bei der Messung der Dampfdrucke von Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, entweder mit Hilfe irgend eines Flüssigkeitsbades, wobei die Temperatur beliebig ausgewählt werden kann, oder indem man die Dampfdruckröhre mit den Dämpfen irgend einer unter verschiedenen Drucken siedenden Flüssigkeit umgiebt. Alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Substanzen erstarren bei den tiefen, für diese Gase erforderlichen Temperaturen. Indes ist es möglich, flüssiges Äthylen zu verwenden, oder Äther, den man entweder von aussen durch flüssige Luft kühlt oder unter vermindertem Druck sieden lässt. Diese beiden Mittel wurden zur Herstellung bekannter niederer Temperaturen angewandt; jedoch wird so nur ein kleines Temperaturintervall eingeschlossen. Ausserdem noch waren die Resultate nicht so unzweideutig, wie wenn eine Flüssigkeit von bekanntem Siedepunkt unter Atmosphärendruck als Abkühlungsmittel benutzt wurde.

Wir verfolgten nun den Plan, den zwischen bekannten Temperaturen entsprechenden Druck zu bestimmen und mit Hilfe der von Ramsay und Young[1]) aufgestellten Formel, deren Genauigkeit an einer grossen Anzahl von Beispielen bewiesen worden ist, die Dampfdrucke zwischenliegender Temperaturen zu ermitteln. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Verhältnis der absoluten Temperaturen zweier Flüssigkeiten bei einer Reihe von Drucken eine lineare Funktion ist für eine von ihnen bei den gleichen Drucken. Die Methode ermöglicht es, eine ganze Reihe von Dampfdrucken einer Substanz zu berechnen, wenn der Druck bei zwei oder mehr Temperaturen bekannt ist; die Anwendung ist kurz folgende:

Die Dampfdrucke der Substanzen seien bestimmt bei den absoluten Temperaturen T_a und $T_{a'}$ etc., dann werden mit Hilfe von Tabellen die absoluten Temperaturen T_b und $T_{b'}$ etc. irgend einer Vergleichsflüssigkeit wie Wasser oder Methylalkohol bei den gleichen Drucken gesucht. Jetzt werden die Verhältnisse T_a/T_b, $T_{a'}/T_{b'}$ etc. berechnet und auf Koordinatenpapier aufgetragen mit den Temperaturen T_b, $T_{b'}$ etc. als Ordinaten. Die so erhaltenen Punkte müssen auf einer Geraden liegen; die irgend einem Druck entsprechende Temperatur kann gefunden werden, indem man die diesem Druck entsprechende Temperatur

[1]) Phil. Mag. **21**, 33; **22**, 37.

der Vergleichsflüssigkeit mit dem aus der Zeichnung sich ergebenden Wert des Verhältnisses bei der gleichen Temperatur multipliziert.

Druck	T_a (Krypton)	$T_b CH_3OH$)	T_a/T_b
385·6 mm	112·7° abs.	321·8° abs.	0·3502
898·7	123·1	342·3	0·3596
11970·0	170·9	429·3	0·3981
28800·0	197·9	471·4	0·4193

Beispielsweise erhielt man für Krypton das Folgende:

Wenn es jetzt darauf ankommt, den Siedepunkt von Krypton bei 760 mm zu finden, so trägt man das Verhältnis mit den Werten von T_b als Ordinaten auf und liest den Wert des Verhältnisses für die Temperatur 338° (den Siedepunkt des Methylalkohols unter normalem Druck) aus der Zeichnung ab. Man findet dafür 0·3578; das Produkt 0·3578 × 338 ist der Siedepunkt von Krypton, 120·9° in absoluter Skala.

Die Beziehung ist gegeben durch die Formel von Ramsay und Young:

$$T_a / T_b = T_{a'} / T_{b'} - c(T_a - T_{a'}).$$

Es ist zu erwähnen, dass der Wert von c für jedes Paar von Substanzen eine Konstante ist; bei Anwendung eines Normalstoffes wie Methylalkohol hat das Verhältnis zwischen den Werten von c für verschiedene Gase eine physikalische Bedeutung; dies soll später ausgeführt werden.

Die Temperaturen wurden gemessen mit Hilfe eines kompensierten Callendarschen Wasserstoffthermometers mit konstantem Druck (Proceed. Roy. Soc. **50**, 247). In gewissen Fällen wurde ein Platinwiderstandsthermometer in Verbindung mit einem Callendarschen Registrator verwendet; es war mit Hilfe des Wasserstoffthermometers geaicht; in anderen Fällen wurde das letztere direkt verwendet.

Für niedrige Drucke wurde ein Apparat benutzt, dessen Einrichtung aus beistehender Figur ersichtlich ist.

Das Gas wurde mit Hilfe des umgekehrten Hebers in das röhrenförmige Reservoir *a* gebracht. Dies Reservoir war in Verbindung mit der kleinen Kugel *b*, die ihrerseits mit dem Druckmesser *c* und einer Töplerschen Pumpe durch den Hahn *d* verbunden war; die Kugel konnte mit Hilfe einer der früher beschriebenen Vorrichtungen gekühlt werden. Nachdem die Kugel, der Druckmesser und die Verbindungsröhren evakuiert waren, wurde das Gas am oberen Ende des Reservoirs durch den Hahn eingeleitet; die Kugel wurde abgekühlt und die Drucke am Manometer auf einer Spiegelskala abgelesen, wodurch die Parallaxe vermieden wurde.

Für hohe Drucke gebrauchten wir einen Druckapparat, wie er

ähnlich in einer Arbeit über Äthyläther publiziert in den Transactions **178**, 52 (1887) beschrieben ist. Die das Gas enthaltende Röhre war zweimal rechtwinklig umgebogen und bestand aus einer engen Kapillare; die uns für die Kompression zur Verfügung stehenden Gasmengen waren nämlich gering (etwa 3 ccm), da das Gesamtvolum der Schraube, welche das Quecksilber verdrängte, nicht gestattete, grössere Mengen zu komprimieren. Ausserdem besassen wir überhaupt nicht mehr als 3 ccm Xenon. Das Ende der Kapillare tauchte in eine Abkühlungsflüssigkeit, es war natürlich unmöglich, das Volum des verflüssigten Gases zu messen, da man darauf hatte achten müssen, das Quecksilber in der Kapillare von den kalten Stellen genügend fernzuhalten, damit es nicht erstarrte.

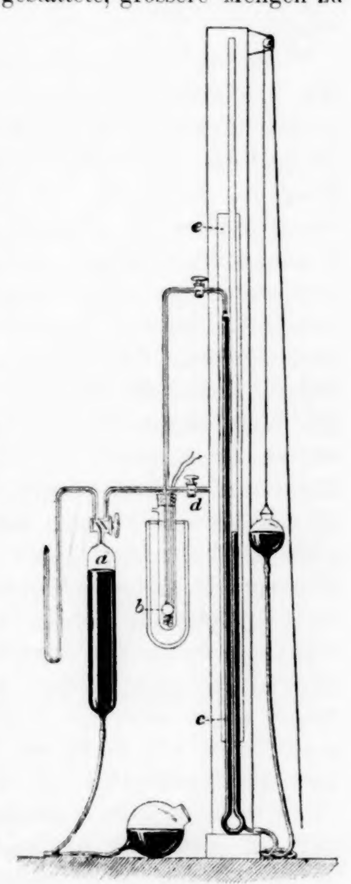


Fig. 5.

Einzelne Resultate. — Helium und Neon.

Diese Gase liessen sich nur bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff verflüssigen. Dewar stellte fest, dass Helium bei dieser Temperatur unter einem Druck von acht Atmosphären sich verflüssigte; unsere Versuche ergeben, dass bei der gleichen Temperatur Neon einen Dampfdruck von wenigen Millimetern besitzt. Wir stellten Versuche an, Neon durch Kompression auf etwa 100 Atmosphären bei der Temperatur von im Vakuum siedender Luft zu verflüssigen (etwa — 205°). Der Druck steigt beständig mit Abnahme des Volums, und Flüssigkeit konnte nicht im Rohre beobachtet werden. Die kritische Temperatur von Neon liegt also in dem nicht darzustellenden Intervall zwischen dem Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff und dem von flüssiger Luft unter vermindertem Druck.

Argon. Die niedrigsten Temperaturen erhielt man durch Anwendung von flüssigem Stickstoff, der unter Atmosphärendruck in einem evakuierten Mantelgefäss siedete; dazu wurde der Niederdruckapparat

angewandt. Von Zeit zu Zeit wurde flüssige Luft zugesetzt und das mit dem Steigen der Temperatur verbundene Anwachsen des Druckes notiert. Das Temperaturintervall ging von 77·3° bis 87·8° in absoluter Zählung; der Druck änderte sich von 215 bis 821 mm. Bei der tieferen Temperatur war das Argon fest. Die Temperaturen wurden durch den Widerstand einer in die Flüssigkeit eintauchenden Platinspirale gemessen.

Für die übrigen Experimente wurde der Druckapparat verwandt. Die Röhre wurde zuerst mit flüssigem Stickoxyd umgeben, das unter Atmosphärendruck bei 123·9° abs. siedete, gleichzeitig wurde die Temperatur mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessen. Der Siedepunkt des Stickoxyds, von dem wir eine grosse Menge dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt hatten, war vorher mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt worden. Weiter wurde dann die Temperatur von unter vermindertem Druck siedenden Äthylen angewendet; es wurden Temperaturen von 136·8° an aufwärts bis zu 149° abs. erhalten. Gerade wie bei Stickoxyd war eine grosse Menge Äthylen dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die Temperaturen wurden hierbei mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt. In anbetracht der Länge der in das Äthylen eintauchenden Röhre war es nicht möglich, die kritische Temperatur direkt abzulesen, da das Quecksilber in der Kapillare erstarrte. Jedes durch Anwendung eines Luftbades (ein vorher mit flüssiger Luft gekühltes evakuiertes Mantelgefäss), das die Versuchsröhre und das Wasserstoffthermometer enthielt, wobei das Ganze von aussen gekühlt wurde, indem man das evakuierte Gefäss mit flüssiger Luft umgab, konnte der kritische Punkt zweimal beobachtet werden, bei 155·5° und 155·7° abs. Der kritische Druck wurde dann später graphisch bestimmt aus der Dampfdruckkurve; diese war konstruiert mit Hilfe der jener oben erwähnten Verhältnisse darstellenden Geraden.

Krypton. Zwei Versuche wurden bei der Temperatur von flüssiger Luft angestellt; hier war das Krypton fest. Eine weitere Beobachtung wurde angestellt bei der Temperatur von siedendem Methan (112·7 abs.); diese war durch fünf Messungen mit dem Platinwiderstandsthermometer festgestellt worden. Die Siedetemperatur von Stickoxyd (125·1°) wurde zum nächsten Versuch verwandt; weiter beobachteten wir dann beim Siedepunkt von Äthylen unter Atmosphärendruck (170·9°); diese Temperatur war vorher mit dem Wasserstoffthermometer gemessen worden. Schliesslich wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt mit Hilfe von trockenem Äther; dieser befand sich in einem evakuierten Gefäss, das

einen halben Liter fasste; die Temperatur des Äthers stieg nur langsam an, da eine grosse Menge angewandt wurde, und die Wärme nur langsam durch die Wände des Gefässes eindringen konnte. Zusammen mit der Röhre waren die Kugel und das Wasserstoffthermometer angebracht, sowie ein mechanischer Rührer, so dass die Temperatur überall nahezu gleich war. Um das Ansteigen der Temperatur zu beschleunigen, wurden von Zeit zu Zeit kleine Mengen Äther eingeführt; es wurden hintereinander zwei Beobachtungen bei zwei sich folgenden Temperaturen angestellt, bevor eine neue Menge warmen Äthers zugefügt wurde, um die Temperatur für die nächste Beobachtungsreihe zu steigern. Auf diese Weise wurden kritischer Druck und Temperatur ermittelt.

Xenon. Wie oben wurden Beobachtungen angestellt bei der Temperatur von flüssiger Luft, indes war der Dampfdruck unmerklich klein. Wenn die Temperatur von flüssiger Luft angegeben wird, so muss man dabei bedenken, dass das Thermometer zur Bestimmung der augenblicklich vorhandenen Temperatur verwandt wurde, und dass, wenn die Temperatur infolge der Verdampfung von Stickstoff stieg, immer neue Beobachtungen angestellt wurden. Wir versuchten nun, die Dampfdrucke von Xenon bei dem Siedepunkt von Stickoxyd und Äthylen im Niederdruckapparat zu messen; indes hatten wir nicht genügend Gas zu unserer Verfügung. Deshalb mussten wir uns mit den Messungen in siedendem Stickoxyd (183·2; siehe Trans. Chem. Soc. **63**, 836) in gekühltem Äther und in Wasser zufrieden geben. Die kritische Temperatur ist + 14·8°; Xenon lässt sich also bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigen.

Aus den Messungen ergaben sich folgende Resultate (Seite 670).

Wenn man sich ein Diagramm herstellt, in dem diese Verhältnisse im Vergleich mit den absoluten Temperaturen von Methylalkohol dargestellt sind, so sieht man, dass die Punkte, welche die Verhältnisse zwischen den absoluten Temperaturen der Flüssigkeit und denen von Methylalkohol bei gleichem Druck darstellen, in einer einfachen Beziehung stehen zu den absoluten Temperaturen des Methylalkohols. Aus diesen Resultaten ergaben sich dann, indem wir eine bedeutend weitläufigere Skala verwendeten, die Temperaturen der verflüssigten Gase bei bestimmtem Druck, indem man die Temperaturen des Methylalkohols bei gleichem Druck sowie die diesen Temperaturen entsprechenden Werte jener Verhältnisse aufsuchte. Multipliziert man die Temperaturen des Methylalkohols mit diesen Verhältnissen, so berechnen sich damit die Tem-

Tabelle 1.

Dampfdrucke von Argon, Krypton und Xenon.

	Argon			Krypton			Xenon		
	T absolut	P	Verhältnis	T absolut	P	Verhältnis	T absolut	P	Verhältnis
Temperaturen mit Platinthermometer und Registrator abgelesen. Flüssiger Stickstoff mit flüssiger Luft vermischt als Abkühlungsmittel.	77·3°	215·0	0·2504	84·2°	9·0	0·3314	183·2°	2020	0·5008
	81·7	410·1	0·2529	88·6	17·4	0·3359	B. P.		
	82·1	423·9	0·2536	112·7	386·6	0·3502	v. N_2O		
	82·4	440·1	0·2537	B. P.	—	—	231·4	11134	0·5431
	82·6	465·0	0·2533	v. CH_4	—	—	237·4	13505	0·5460
	83·0	485·8	0·2537	—	—	—	239·7	13971	0·5495
	83·8	524·3	0·2548	—	—	—	241·2	14696	0·5503
	85·5	633·4	0·2565	—	—	—	244·2	15868	0·5525
	85·7	644·6	0·2567	—	—	—	244·6	16301	0·5512
	86·5	704·5	0·2575	—	—	—	248·7	18153	0·5546
	86·6	716·5	0·2574	—	—	—	250·5	18929	0·5548
	86·9	757·3	0·2572	—	—	—	252·6	19984	0·5576
	87·3	787·6	0·2575	—	—	—	254·0	21512	0·5592
	87·8	821·2	0·2582	—	—	—	255·6	21967	0·5586
	—	—	—	—	—	—	257·4	22310	0·5615
NO bei Druck.	123·1	10306	—	—	—	—	In langsam erwärmtem Ätherbad; Wasserstoffthermometer		
	123·1	10322	—	—	—	—			
	123·1	10312	0·2910	—	—	—			
Flüssiges, unter vermindertem Druck siedendes Äthylen.	136·8	20700	0·3009	170·9	11970	0·3981	273·35	31501	0·5740
	137·8	21334	0·3021	C_2H_4 bei Atmosphärendruck siedend			In eishaltigem Wasser gerührt		
	139·0	23251	0·3019						
Wasserstoffthermometer in Luft. Druck aus der Kurve bestimmt.				197·9	28808	0·4198	287·75	44112	0·5814
				201·0	30837	0·4229	(Kritische Temperatur und Druck)		
				201·5	31621	0·4230			
				204·1	34693	0·4240			
	155·5	40200	—	206·4	37006	0·4256	In Wasser, gerührt		
	155·7	40200	—	290·5	41245	0·4287			
	(Kritische Temperatur und Druck)			(Kritische Temperatur und Druck) Langsam erwärmtes Ätherbad; Wasserstoffthermometer					

peraturen der Flüssigkeiten bei den entsprechenden Drucken. Die Dampfdrucktabelle ergab sich damit (Tabelle 1):

Die Dampfdrucke von Argon sind für gewisse Temperaturen von Professor Olszewsky gemessen worden (Phil. Trans. 1895, A, 258). Seine Resultate sind folgende (S. 671): Zeichnet man sich die Verhältnisse zwischen den absoluten Temperaturen von Wasser und Argon, mit den absoluten Temperaturen des Wassers als Ordinaten, auf, so erhält man eine gerade Linie, die in ihrer Richtung mit der von uns erhaltenen übereinstimmt. Aus obiger Tabelle ersieht man, dass die Unterschiede zwischen den Werten von Olszewsky und unseren Verhältnissen praktisch konstant sind. Die Änderung des Wertes für Wasser zwischen 372·27° und 538·6° ist in jedem Fall 0·0523. Die Lage der Linie von

Tabelle 2.

Druck in mm	Temperatur			Druck in mm	Temperatur		
	Argon	Krypton	Xenon		Argon	Krypton	Xenon
300	78·94°	110·43°	148·9°	18000	134·88°	182·79°	248·3°
400	81·31	113·94	153·2	20000	137·36	186·00	252·6
500	83·32	116·14	156·8	22000	139·65	188·88	256·6
600	84·89	118·35	159·7	24000	141·80	191·68	260·2
700	86·38	120·19	162·0	26000	143·82	194·32	263·8
760	86·90	121·33	163·9	28000	145·80	196·72	267·2
800	87·77	122·01	164·7	30000	147·58	199·02	270·2
1000	89·90	124·84	168·8	32000	149·28	201·21	273·7
1500	93·52	129·55	176·8	34000	150·88	203·32	276·0
2000	97·95	135·23	182·9	36000	152·52	205·40	278·9
3000	103·33	142·17	192·4	38000	154·11	207·25	281·9
4000	107·27	147·34	199·6	40200	155·60 Kritische Temperatur	—	—
6000	113·58	155·47	210·8				
8000	118·60	161·95	219·6				
10000	122·72	167·31	226·8	41240	—	210·5 Kritische Temperatur	—
12000	126·31	171·87	233·1				
14000	129·47	175·88	238·7	43500	—	—	287·7 Kritische Temperatur
16000	132·73	179·45	243·7				

Tabelle 3.

Drucke	T von Argon	T von Wasser	Verhältnis	*Olszewskys* Verhältnisse	R und T Verhältnisse	Diff.
740·5	86·1°	372·27°	0·2313	0·2311	0·2337	0·0026
18010	132·9	495·00	0·2705	0·2699	0·2729	0·0030
19230	134·7	498·4	0·2703	0·2710	0·2738	0·0028
20750	136·8	503·4	0·2718	0·2727	0·2754	0·0027
22040	137·9	505·8	0·2726	0·2733	0·2762	0·0029
22650	138·6	507·4	0·2732	0·2738	0·2767	0·0029
27210	143·5	527·8	0·2771	0·2771	0·2800	0·0029
28880	144·4	521·2	0·2771	0·2782	0·2811	0·0029
38460	152·0	538·6	0·2822	0·2834	0·2860	0·0026

Tabelle 4.

Druck	Temperaturen		
	Olszewsky		*Ramsay* und *Travers*
	beobachtet	berechnet	
740·5	86·1°	86·03°	87·00°
18010	132·9	133·6	135·1
19230	134·7	135·1	136·5
20750	136·8	137·3	138·6
22040	137·9	138·2	139·7
22650	138·6	138·9	140·4
27210	143·5	143·5	145·0
28880	144·4	145·0	146·5
38460	152·0	152·6	154·0

Olszewsky ist gleichwohl eine andere als bei uns; die Temperaturunterschiede sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es ist ersichtlich, dass die Temperaturen von Olszewsky beständig unterhalb der unserigen liegen; wir glauben, dass es daher kommt, dass er ein Thermometer mit konstantem Volum verwandte, während wir mit einem solchen mit konstantem Druck arbeiteten. Herr Baly, der mit dem gleichen Thermometer die Siedepunkte von Sauerstoff und Stickstoff gemessen hat, findet Resultate, die ebenfalls, und zwar im gleichen Sinne (nach oben) von denen von Olszewsky abweichen, und zwar für O_2 um 0·38° und für N_2 um 0·15°. Im grossen und ganzen indes können wir die Dampfdruckkurven von Olszewsky und uns als praktisch identisch betrachten, abgesehen davon, dass ihre Lage nicht ganz die gleiche ist.

Die Molekularvolume von Argon, Krypton und Xenon.

Der Apparat, mit Hilfe dessen die Volume von 1 ccm eines jeden dieser Gase bei ihren Siedepunkten unter Atmosphärendruck gemessen wurden, ist in Fig. 6 dargestellt.

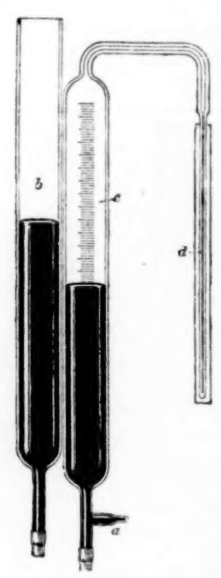


Fig. 6.

Nachdem aus dem ganzen Apparat durch *a*, das mit einer Pumpe verbunden wird, die Luft vollständig entfernt ist, wird das Gas durch einen umgekehrten Heber eingeführt und durch Leiten über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ist eine genügende Menge Gas hineingebracht, so wird die Röhre *a* verschlossen. Nun wurde das Reservoir *b* gehoben und das Gasvolum bei bekannter Temperatur und Druck in der Röhre *c*, die vorher graduiert und kalibriert war, abgelesen. Die Kapillarröhre *d*, die aus einem Stück gleichmässig weiten Thermometerrohres bestand, wurde mit einem genügend starken Abkühlungsmittel umgeben, so dass sich das Gas unter Normaldruck nahe bei seinem Siedepunkt befand. Indem man das Niveau in *b* verminderte und den Niveauunterschied zwischen *b* und *c* ablas, wurde der thatsächliche Gasdruck gemessen. Ein Teil verflüssigte sich in *d*; sein Volum und ebenso das des in *c* nach der Verflüssigung übrig bleibenden Gases wurden gemessen. Da die Dichte des Gases bekannt war, so war es leicht, das Gewicht der in *c* zurückbleibenden und also auch das der in *d* verflüssigten Gasmenge zu berechnen.

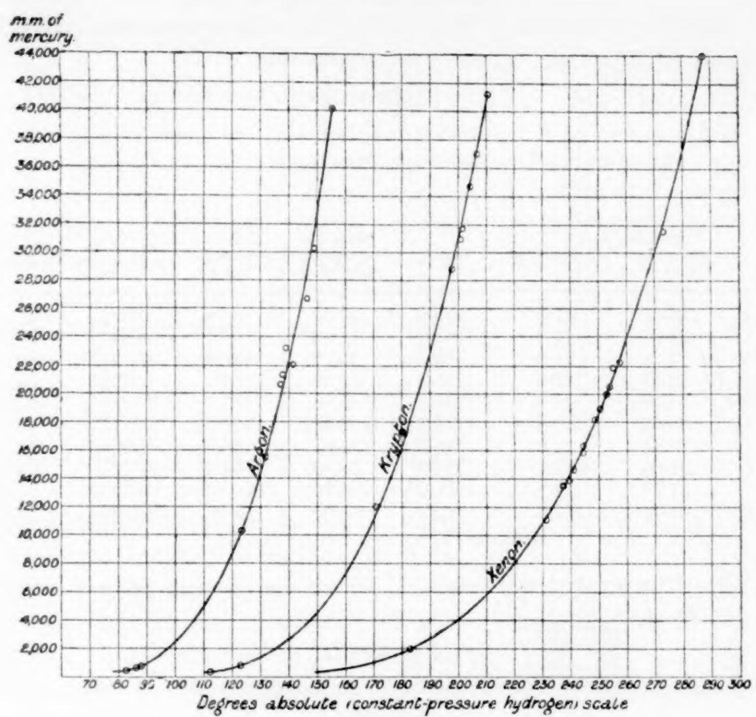


Fig. 7.

Das Volum zwischen zwei Teilstrichen der Röhre c entsprach 0·5893 g Quecksilber, das der Kapillare entsprach 0·000678 g. Das Volum in Grammen Quecksilber von e bis zum Ende der Kapillare wurde gefunden durch Bestimmung der Volumänderung des Gases in c infolge bekannter Druckänderungen; aus fünf übereinstimmenden Messungen ergab es sich als gleich einem Volum von 6·55 g Quecksilber.

Tabelle 5.

Verflüssigung von Argon in flüssiger Luft.

Argon $D = 19{\cdot}95$.

	Volum des unkondensierten Gases	Temperatur	Druck	Volum bei Normaldruck und Temp.	Kondensiertes Volum	Volum der Flüssigkeit	Gewicht von 1 ccm
1	12·44	15·5°	840·2	13·01	23·08	0·03390	1·211
2	10·62	15·2	831·8	11·01	25·08	0·03674	1·214
3	5·43	15·3	816·0	5·52	30·57	0·04474	1·215
4	5·37	15·4	815·7	5·46	30·63	0·04508	1·208
5	5·08	15·6	815·4	5·16	30·93	0·04542	1·211
6	5·61	15·6	818·6	5·72	30·37	0·04461	1·211

Mittlerer Wert von 1 ccm: 1·212 g.

Die Temperatur war etwa 88° *A*, der Siedepunkt von Argon bei 760 mm ist 86·9° *A*.

Tabelle 6.

Verflüssigung von Krypton in Äthylen, das bis unter seinem Siedepunkt durch Umgeben mit flüssiger Luft gekühlt war.

Krypton $D = 40{\cdot}77$.

	Volum des unkondensierten Gases	Temperatur	Druck	Volum bei Normaldruck und Temp.	Kondensiertes Volum	Volum der Flüssigkeit	Gewicht von 1 ccm
1	20·58	12·8°	1298·0	33·57	16·46	0·02820	2·126
2	20·99	12·8	1299·7	34·29	15·74	0·02724	2·115
3	21·93	12·8	1302·3	35·90	14·13	0·02434	2·115
4	19·46	12·8	1295·1	31·68	18·35	0·03044	2·196
5	20·22	12·8	1296·4	32·95	17·08	0·02841	2·190
6	20·52	12·8	1297·9	33·48	16·55	0·02773	2·174
7	20·75	12·8	1298·3	33·88	16·17	0·02705	2·177
8	21·05	12·8	1299·8	34·39	15·64	0·02625	2·170
9	21·28	12·8	1300·2	34·74	15·25	0·02569	2·162
10	21·78	12·8	1302·2	35·80	14·23	0·02434	2·130

Mittlerer Wert von 1 ccm: 2·155 g.

Die Temperatur war etwa 127° *A*, der Siedepunkt bei 760 mm ist 121·3° *A*.

Tabelle 7.

Xenon, kondensiert durch unter Atmosphärendruck siedendes Äthylen.

Xenon $D = 64$.

	Volum des unkondensierten Gases	Temperatur	Druck	Volum bei Normaldruck und Temp.	Kondensiertes Volum	Volum der Flüssigkeit	Gewicht von 1 ccm
1	4·95	12·2°	1268·5	15·13	3·96	0·00630	3·59
2	4·85	12·2	1268·5	15·03	4·06	0·00644	3·60
3	3·95	12·2	1268·5	14·50	4·51	0·00739	3·50
4	3·20	11·7	1279·4	13·62	5·47	0·00915	3·42

Mittlerer Wert von 1 ccm: 3·52 g.

Die Temperatur des Xenons war 171° *A*, sein Siedepunkt bei 760 mm ist 163·9° *A*.

Obgleich diese Dichtebestimmungen nicht immer bei den wahren Siedepunkten unter Normaldruck ausgeführt wurden, liegen die Messungen doch nahe genug, um Übereinstimmung zu zeigen. Die Atomvolume können erhalten werden durch Division der Atomgewichte der Elemente durch ihre Dichten. Es ergiebt sich:

Argon 39·9/1·212 = 32·92
Krypton 81·55/2·155 = 37·84
Xenon 128·0/3·52 = 36·40.

Die Beziehungen zwischen Volum, Temperatur und Druck der inaktiven Gase.

Die diese Frage betreffenden Experimente wurden ausgeführt in einem Apparat, wie er ähnlich beschrieben ist in den Phil. Trans. 1887, A, 59. Die sorgfältig kalibrierte Volumröhre wurde mit einem bekannten Gasvolum beschickt, das vorher unter bekannten Temperatur- und Druckverhältnissen abgemessen und dann ohne Verunreinigung eingeführt wurde. Das Helium war ein Teil von dem, welches wir durch Diffusion von beigemischtem Argon gereinigt hatten, und besass die Dichte 1·98; das Argon war frei von Helium, Neon, Krypton und Xenon; diese waren durch fraktionierte Destillation entfernt; das Neon, Krypton und Xenon waren reine Gasproben mit den entsprechenden Dichten 9·97, 40·8 und 64·0. Vor dem Gebrauch liessen wir Krypton und Xenon erstarren und befreiten sie mit der Pumpe von Beimischungen von Gasen höheren Dampfdrucks.

Die Methode, nach der die Volumröhre gefüllt wurde, erfordert eine besondere Beschreibung; man wird es am besten an der Hand der Figur verstehen.

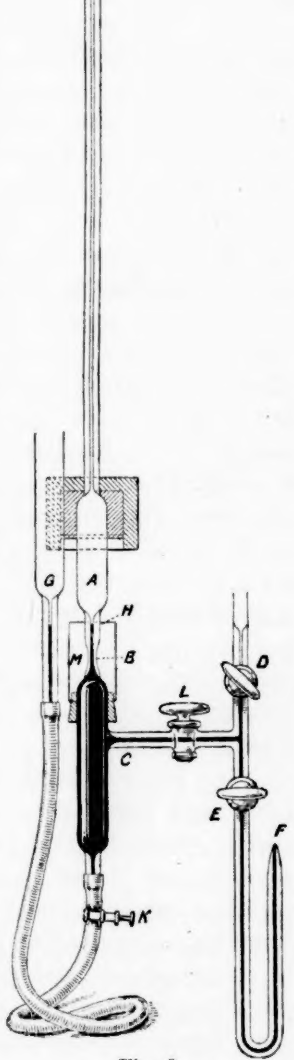


Fig. 8.

Das Volumrohr *A* wurde bei *B* mit dem Apparat *C* fest verbunden, der einerseits durch den Hahn *D* mit der Pumpe, andererseits durch *E* mit dem umgekehrten Heber in Verbindung stand. Das Ende des Hebers war bei *F* verschlossen und in eine feine Spitze ausgezogen, so dass das Ende leicht abgebrochen werden konnte, wenn man das, das gerade zu benutzende Gas enthaltende Rohr umgekehrt darauf presste. Durch Heben des Reservoirs *G* liess man das Quecksilber in den Apparat eintreten gerade bis über den Gummischlauch. Dann wurde der Quetschhahn *K* am Verbindungsgummischlauch geschlossen. Dann

wurde der ganze Apparat mit der Pumpe evakuiert, eine Operation, die etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Nachdem die Hähne *D*, *E* und *L* geschlossen waren, wurde die Spitze des Kapillarhebers abgebrochen, indem man bei *F* das umgekehrte Probierröhrchen darauf presste; dabei trat das Gas in den Raum zwischen den Hähnen *D*, *E* und *L* ein. Der Hahn *L* wurde jetzt geöffnet; das Gas trat in den Apparat ein und „wusch ihn aus", indem es den Rest Luft darin verdünnte. (Es waren nur ganz geringe Spuren von Luft vorhanden, da ja die Töplersche Pumpe ein ziemlich vollständiges Vakuum hergestellt hatte.) Dies Gas wurde jetzt ausgepumpt und bei den Versuchen mit den seltneren Gasen aufbewahrt. Jetzt wurde der Hauptteil des Gases eingelassen, indem man *D* schloss und *E* öffnete; der Quetschhahn *K* am Gummischlauch wurde geöffnet, während das Quecksilbergefäss *G* vorübergehend gesenkt wurde. Indem man es wieder hob, fiel das Quecksilber im Reservoir, bis sein Niveau im kapillaren Teil gegenüber *B* stand, während das Quecksilber im Volumrohr bei *H* sich befand. Der Kapillarteil des Volumrohrs war hergestellt aus gleich weitem Rohr, wie die untere Kapillare des Reservoirs *G*, so dass Fehler infolge der Kapillarität des Quecksilbers vermieden wurden. Dann wurde die Temperatur, die gegenseitige Einstellung der beiden Quecksilberniveaus in den Kapillarröhren auf der Skala, sowie der Barometerstand abgelesen. Das Reservoir *M* wurde nun mit Quecksilber gefüllt und hinaufgeschoben, bis die kapillare Verengung des Volumrohrs bei *B* ganz bedeckt war. Das Volumrohr wurde dann bei der Kapillare abgebrochen; Quecksilber trat ein und schloss ein bekanntes Gasvolum ab. Die Volumröhre wurde nach dem Druckapparat übertragen und die Messungen ausgeführt.

Das Hochdruckmanometer war vorher mit dem Niederdruckmanometer und dieses wieder mit einem offenen Röhrenmanometer verglichen worden. Das Volumrohr und das Hochdruckmanometer wurden zunächst mit Wasser von Zimmertemperatur umgeben; diese musste natürlich genau bekannt sein. Die Einstellungen des Quecksilbers in dem Luftmanometer und im Volumrohr wurden abgelesen, beide sowohl bei aufsteigendem wie bei abnehmendem Druck. Die Resultate waren ganz übereinstimmend. Die Ablesungen des Luftdrucks wurden korrigiert wegen der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, in Übereinstimmung mit den Amagatschen Resultaten für Luft im Vergleich mit direkt gemessenen Drucken. Die Volumablesungen wurden auf wahre Volume umgerechnet und unter Zugrundelegung des Gay-Lussacschen Gesetzes auf die Werte gebracht, die sich bei 11·2° ergeben hätten,

der Temperatur, bei der zufällig die Versuche mit dem zuerst verwendeten Gas Helium angestellt waren. Da wir nie über 15° hinauskamen, so nahmen wir an, dass keine der thatsächlichen Abweichungen vom Gay-Lussacschen Gesetze in dem kleinen Temperaturintervall zwischen 15° und 11·2° auf die Resultate Einfluss hätte.

Als höhere Temperatur wurde der Siedepunkt von Chinolin unter Atmosphärendruck, etwa 237·3° gewählt. Der Atmosphärendruck war nicht immer ganz der normale; allein das Barometer wurde immer abgelesen, und die notwendige Volumänderung wurde nach dem Gay-Lussacschen Gesetz berechnet, wie sie ein geringes Temperaturintervall von 0·1° erforderte.

Die Drucke, die Volume und die Produkte beider sind in den beifolgenden Tabellen gegeben. Es sind die Volume in Kubikzentimetern angegeben, die von dem Molekulargewicht des Gases in Grammen bei den verzeichneten Drucken und Temperaturen eingenommen werden. Sie sind so alle miteinander vergleichbar, sowie mit den entsprechenden Konstanten für 28 g Luftstickstoff, wie sie von Amagat mit einem offenen Manometer gemessen wurden. Als Grundlage zur Berechnung wurde das von 32 g Sauerstoff eingenommene Volum verwendet. Vorhandene Messungen dieser Konstanten sind wenig voneinander verschieden. Das Mittel aus Bestimmungen von Regnault, Rayleigh, Jolly und Leduc für das Gewicht eines Liters Sauerstoff ist 1·42961 g. Das Mittel bei Rayleigh ist 1·42952, das bei Leduc 1·42920. Nehmen wir die Zahl von Rayleigh, die eine Mittelstellung zwischen den anderen beiden einnimmt, so würden 32 g Sauerstoff bei 0° und 760 mm 22·395 ccm einnehmen. Wenn wir mit 0·760 dem Normaldruck in Bruchteilen eines Meters multiplizieren, so ergiebt sich für das Produkt $P.V$ der Wert 17·012 m/ccm. Bei 11·2° ist nach dem Gay-Lussacschen Gesetz auf 17·710 ccm und bei 237·3° der zweiten Versuchstemperatur auf 31·800 ccm angewachsen. Unter der Annahme, dass die Produkte aus Druck und Volum für ein vollkommenes Gas konstant bleiben, würden diese Werte das Produkt $P.V$ für alle Volume und Drucke darstellen. Wir wollen nun sehen, wie weit diese Bedingung bei den in Frage kommenden Gasen erfüllt ist. Zum Zwecke bequemer Vergleichung sind Amagats Resultate mit atmosphärischem Stickstoff in beide Tabellen, sowie in die die Resultate darstellende Zeichnung (Fig. 9) eingereiht worden.

Diese Resultate sind graphisch in Fig. 9 dargestellt.

Tabelle 8. Druck, Volum und $P.V$ bei Lufttemperatur, 11·2°.

Stickstoff, 28 g						Helium, 4 g			Neon, 20 g		
Amagat			*Ramsay* und *Travers*								
P in m	V in ccm	$P.V$	P in m	V in ccm	$P.V$	P in m	V in ccm	$P.V$	P in m	V in ccm	$P.V$
20	—	17595	—	—	—	21·120	825·1	17426	29·870	590·5	17638
25	—	17580	—	—	—	21·962	793·4	17425	31·609	557·6	17626
30	—	17560	—	—	—	22·918	761·6	17455	33·574	523·8	17587
35	—	17548	—	—	—	23·924	729·3	17448	35·819	491·9	17618
40	—	17539	41·573	423·4	17625	25·070	695·8	17445	38·370	458·4	17588
45	—	17539	45·037	390·9	17607	26·312	663·3	17454	41·322	426·1	17609
50	—	17540	49·146	357·0	17548	27·684	629·7	17431	44·791	392·8	17503
55	—	17549	54·138	324·2	17554	29·317	596·8	17437	48·876	359·4	17564
60	—	17557	60·307	291·5	17577	30·918	564·6	17460	53·868	327·7	17652
65	—	17572	—	—	—	32·833	530·9	17431	57·214	309·6	17714
70	—	17594	68·096	257·4	17530	35·013	498·2	17443	59·980	294·2	17643
75	—	17624	—	—	—	37·499	465·3	17449	64·407	275·4	17739
80	—	17651	79·353	224·8	17436	40·377	432·2	17452	67·782	260·7	17673
—	—	—	—	—	—	43·749	399·7	17485	71·458	248·8	17777
—	—	—	—	—	—	47·724	364·8	17408	—	—	—
—	—	—	—	—	—	52·557	332·3	17466	—	—	—
—	—	—	—	—	—	58·535	299·3	17523	—	—	—
—	—	—	—	—	—	66·119	266·9	17647	—	—	—
—	—	—	—	—	—	77·012	231·9	17859	—	—	—
Bei 237·3°											
—	—	—	39·010	826·0	32222	40·956	755·7	30950	33·810	925·9	31304
—	—	—	42·100	766·4	32266	44·329	697·1	30903	36·041	868·0	31285
—	—	—	49·720	648·4	32283	48·347	638·1	30848	38·592	809·1	31226
—	—	—	54·758	589·9	32302	53·206	578·7	30790	41·530	751·1	31193
—	—	—	60·983	530·1	32328	59·238	519·9	30796	44·987	691·0	31086
—	—	—	65·492	494·4	32377	66·929	461·6	30892	49·070	633·7	31094
—	—	—	68·919	471·8	32515	77·884	401·7	31285	54·157	574·9	31136
—	—	—	74·669	434·1	32414	—	—	—	57·381	541·0	31036
—	—	—	76·852	421·3	32378	—	—	—	60·169	517·2	31119
—	—	—	—	—	—	—	—	—	64·582	483·0	31190
—	—	—	—	—	—	—	—	—	68·112	457·9	31187
—	—	—	—	—	—	—	—	—	71·840	433·2	31124

Tabelle 9.

Druck, Volum und *P. V.* bei Lufttemperatur, 11·2°.

Argon, 39·9			Krypton, 81·54 g			Xenon, 164 g		
P in m	*V* in ccm	*P.V*	*P* in m	*V* in ccm	*P.V*	*P* in m	*V* in ccm	*P.V*
—	—	—	19·669	879·2	17166	19·492	771·6	15042
—	—	—	20·405	839·0	17120	20·230	737·2	14913
—	—	—	21·211	811·8	17092	21·040	702·3	14776
—	—	—	22·065	770·5	17000	21·884	667·6	14609
22·945	774·6	17771	23·033	736·5	16965	22·851	632·6	14456
23·947	740·5	17732	24·046	700·8	16851	23·868	595·6	14217
25·097	705·9	17717	25·197	668·4	16841	25·018	560·5	14022
26·316	672·3	17692	26·438	632·7	16728	26·270	525·5	13805
27·686	637·7	17655	27·819	597·7	16629	27·656	490·0	13552
29·214	602·4	17598	29·359	562·8	16523	29·199	452·2	13203
30·935	568·4	17583	31·073	528·3	16416	30·923	417·0	12894
32·854	532·9	17509	32·991	494·1	16302	32·863	378·2	12430
35·012	497·0	17400	35·180	459·2	16157	35·125	339·4	11917
37·497	463·2	17369	37·682	422·8	15934	37·537	300·1	11266
40·358	428·0	17274	40·828	389·3	15895	40·430	234·3	9420
43·722	403·1	17221	43·933	354·3	15564	—	—	—
47·698	357·9	17069	47·933	318·8	15280	—	—	—
52·509	324·4	17033	52·792	283·9	14990	—	—	—
58·479	289·3	16921	54·798	248·9	14633	—	—	—
66·021	255·3	16853	66·420	214·8	14264	—	—	—
76·852	219·7	16889	77·322	180·1	13924	—	—	—
Bei 237·3°.								
—	—	—	38·707	824·8	31924	—	—	—
—	—	—	41·664	765·3	31886	40·681	736·4	30114
44·420	721·8	32060	45·113	704·5	31783	44·061	680·1	29965
48·421	659·8	31949	49·488	644·0	31680	48·042	618·5	29714
53·303	599·2	31940	54·109	583·7	31583	52·915	560·4	29656
59·340	539·3	32001	60·229	523·3	31521	58·927	497·4	29313
66·988	479·9	32150	68·044	462·5	31473	66·997	436·2	29223
77·954	412·7	32174	79·108	402·4	31830	77·935	375·8	29288

Tabelle 10.

Argon. Wiederholung bei 237·3°.

P	*V*	*P.V*
32·844	950·1	32460
32·370	899·3	32370
38·511	827·7	32267
44·450	777·6	32233
44·900	715·8	32142
48·880	654·7	32001
53·927	505·3	32103
57·267	560·0	32069
60·047	534·0	32067
64·482	499·7	32222
67·849	474·1	32170
71·542	450·1	32203

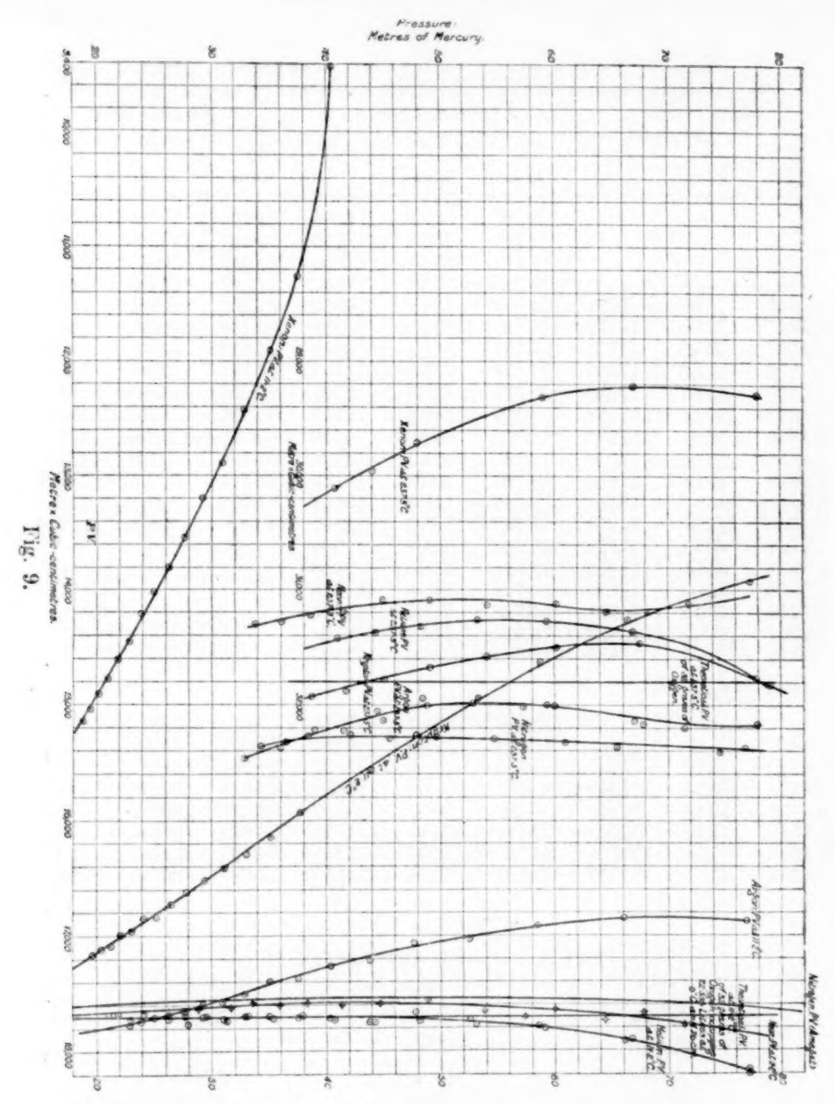


Fig. 9.

Bestimmung des Brechungsvermögens. — Der verwendete Apparat ist genau derselbe, wie ihn Lord Rayleigh (Diese Zeitschr. **19**, 366 und **25**, 100) beschrieben hat; er hatte nur andere Dimensionen.

Die parallelen Röhren des Refraktionsapparates waren aus Glas und hatten einen inneren Durchmesser von 2 mm; ihre Länge betrug 32 cm; die Messröhren waren 4 mm im Durchmesser, und die Ver-

bindungsröhren waren Kapillaren. Der gesamte Apparat fasste bei starkem Druck 5 ccm, indes konnte man auch schon mit 3 ccm Gas arbeiten. Die Brennweite der Linsen betrug 30 cm.

Das Brechungsvermögen wurde auf früher beschriebene Weise bestimmt.

Helium					0·1238
Neon		(I.) 0·235;	(II.) 0·234		0·2345
Argon					0·968
Krypton		(I.) 1·449;	(II.) 1·450		1·449
Xenon	(I.) 2·361;	(II.) 2·365;	(III.) 2·379;	(IV.) 2·352	2·364

Das Brechungsvermögen von Helium und Argon war früher bestimmt worden (**35**, 634); das von Neon wurde verglichen mit Wasserstoff; das von Wasserstoff, verglichen mit Luft, hatte sich ergeben zu 0·4733.

Zwei Proben von Krypton waren erhalten worden, die eine (I) durch Fraktionieren mit Argon, die andere (II) nach Fraktionieren mit Xenon. Das angegebene Brechungsvermögen ist das von Probe I; das Verhältnis zwischen den Brechungsvermögen von I und II war 1 zu 1·003, oder 1·449 zu 1·453; das Mittel aus allen Beobachtungen ist 1·451.

Die Spektra der inaktiven Gase.

Es ist nicht unsere Absicht, eine vollständige Beschreibung der Spektra der inaktiven Gase zu geben. Ausserordentlich genaue Messungen sind ausgeführt worden von Herrn E. C. C. Baly mit einem Rowlandschen Gitter; sie werden in kurzer Zeit publiziert werden. Indes ist es für den Leser von Interesse, eine Vorstellung von den sichtbaren Spektren zu bekommen; diese sind reproduziert worden nach Zeichnungen, die unter der Aufsicht von Prof. Erdmann nach Röhren, die wir ihm übersandten, ausgeführt wurden.

Die Spektra von Neon, Krypton und Xenon können in dem von unreinem Argon nicht entdeckt werden, selbst bei Anwendung photographischer Methoden.

Die Änderung des Spektrums von Argon durch Einschaltung einer Flasche und einer Funkenstrecke ist wohl bekannt; weniger Aufmerksamkeit wurde der Thatsache geschenkt, dass auch Helium, wenn auch in geringerem Masse sein Spektrum verändert. Die Wirkung der Flasche und der Funkenstrecke bei Krypton besteht darin, das Spektrum fast auszulöschen; die glänzenden gelben und grünen Linien verschwinden. Das Spektrum von Neon wird kaum geändert, wogegen das von Xenon ungeheuer verstärkt wird; in der That lässt die Platte die mit Flasche und

Funkenstrecke hergestellten Spektren des Xenons erkennen. Bei der gewöhnlichen Entladung ist das Spektrum weit weniger leuchtend, und die blauen Linien sind kaum schwach sichtbar; durch die Einschaltung werden die blauen und grünen Linien sehr verstärkt.

Die Farbe dieser Röhren ist sehr auffallend; das Gelb des Heliums und das Purpurrot des Argons sind jetzt wohlbekannt. Neon zeigt eine leuchtende „Feuerfarbe“, so intensiv wie das Gelb des Heliums. Krypton hat eine blassviolette Färbung und ist nicht auffallend; Xenon ist himmelblau und bekommt mit der Funkenstrecke einen grünen Ton.

Die Frage nach der Identität des Spektrums von Krypton mit dem des Nordlichts kann erst nach Veröffentlichung der Arbeit von Herrn Baly entschieden werden.

Folgerungen und Zusammenfassung der Resultate.

Die Dichten der inaktiven Gase sind:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
1·98	9·96	19·96	40·78	64·0

Zwei Reihen von Erscheinungen liegen vor, die beweisen, dass diese Zahlen, mit zwei multipliziert, annähernd die Atomgewichte der Elemente ergeben.

1. Das Verhältnis zwischen ihren spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum ist 1·66. Allerdings wurden keine Messungen mit reinem Neon, Krypton und Xenon ausgeführt, wohl aber wurde eine Reihe von Versuchen mit den nahezu reinen Gasen angestellt. Es ist kaum nötig, darauf hinzuweisen, dass, wenn den theoretischen Wert von 1·66 eine Mischung einatomiger Gase erreicht, dann auch den einzelnen Bestandteilen der Mischung dieser Wert zukommt. Diese Überlegung stützt die obige Behauptung.

2. Wenn man annimmt, dass die Atomgewichte wie bei Sauerstoff, Stickstoff etc. identisch sind mit den Dichten, so ist für diese Elemente kein Platz im periodischen System. Dies Argument allerdings braucht nicht notwendigerweise auf Helium angewendet zu werden, denn dies nimmt den Platz zwischen Wasserstoff (1) und Lithium (7) ein. Indes Neon würde einen Platz zwischen Beryllium (9·1) und Bor (11·0) erhalten, Argon zwischen Fluor (19) und Natrium (23), wobei es dann die Stelle einnehmen würde, die wir jetzt für das Neon bestimmt haben. Krypton käme zwischen Calcium (40) und Scandium (44), Xenon zwischen Kupfer (63·6) und Zink (65·4).

Wenn man aber annimmt, dass die Gase einatomig sind, so bilden sie eine Gruppe für sich. Ihre Atomgewichte wären dann:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
4	20	40	82	128

Die benachbarten Elementgruppen sind dann:

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium
1	4	7	9
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium
19	20	23	24
Chlor	Argon	Kalium	Calcium
35·5	40	39	40
Brom	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Jod	Xenon	Cäsium	Baryum
127	128	133	137

Es mag auffallen, dass Wasserstoff als erstes Glied in der Chlorgruppe steht; es lassen sich zu Gunsten dieser Stellung Beweise anführen, die indes hier nicht wiederholt zu werden brauchen; und die von Professor Orme Masson vollständig zusammengestellt sind (Chem. News **73**, 283, 1896). Es ist auch zu vermuten, dass die ganze Elementgruppe hier aufhört. In der Fluor-, Natrium- und Magnesiumreihe wurden keine Glieder mit höherem Atomgewicht als Jod, Cäsium und Baryum gefunden. Wir haben keinen absoluten Beweis dafür, dass „Xenon" kein schwereres Element mehr enthält; das Gleiche hätte man seinerzeit von Argon sagen können bei der Veröffentlichung der ersten Arbeit darüber. Man muss sich aber deutlich vergegenwärtigen, dass, wenn Xenon Elemente mit höherem Atomgewicht enthält, diese dann in ungeheuer kleiner Menge anwesend sein müssen, um so mehr als der Druck während ihrer Verflüssigung nicht steigt, und die kritischen Erscheinungen scharf sind. Dies ist bekanntlich bei einer Mischung nicht der Fall. Unsere Meinung ist die, dass dieser Teil der Tabelle der Elemente vollständig ist.

Wir müssen zunächst zeigen, dass die Eigenschaften dieser Elemente wie die der verwandten sich periodisch ändern.

Brechungsvermögen. — Das gefundene Brechungsvermögen der inaktiven Gase bezogen auf Luft ist:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0·124	0·235	0·968	1·450	2·368

Wir sehen hier ein beständiges Ansteigen zugleich mit dem Atomgewicht.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung der Refraktionsäquivalente der Elemente; sie ist aus der Zusammenfassung in Ost-

walds „Allgemeiner Chemie“, **1**, 447 hergenommen. Das Brechungsvermögen der inaktiven Gase wurde auf derselben Grundlage wie das der anderen Elemente berechnet.

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium	Bor	Kohlenstoff	Stickstoff	Sauerstoff
1·47	0·47	3·8	4·0	4·0	5·0	4·1	3·5
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium	Aluminium	Silicium	Phosphor	Schwefel
1·4	0·89	4·2	7·0	8·4	7·5	18·3	16·0
Chlor	Argon	Kalium	Calcium	Scandium	Titan	Vanadium	Chrom
10·0	3·68	8·1	10·4	—	25·5	25·3	19·9
	Eisen						
	12·0						
Mangan	Nickel	Kupfer	Zink	Gallium	Germanium	Arsen	Selen
12·2	10·4	11·6	10·2	—	—	15·4	30·5
	Kobalt						
	10·8						
Brom	Krypton	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	
15·3	5·51	14·0	13·6	—	21·0	—	
	Rhodium						
	24·2	Silber	Kadmium	Indium	Zinn	Antimon	Tellur
	Palladium	13·0	13·6	—	27·0	24·5	21·6
	22·4						
Jod	Xenon	Cäsium	Baryum				
24·5	9·0	19·5	15·8				

Hier sind, abgesehen von den inaktiven Gasen, Wasserstoff, Chlor, Brom, Stickstoff und Sauerstoff die einzigen Elemente, deren Brechungs-

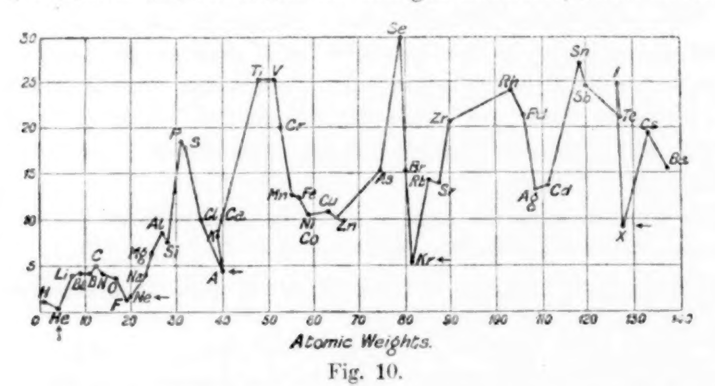


Fig. 10.

vermögen direkt bestimmt wurde; die anderen Refraktionskonstanten sind abgeleitet aus Messungen an Verbindungen der Elemente.

Diese Verhältnisse sind durch nebenstehende Kurve dargestellt; die Atomgewichte sind die Ordinaten, die Refraktionsäquivalente die Ab-

scissen. Es ist zu bemerken, dass die Werte für Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon die unteren Enden jeder Reihe bilden. Man muss natürlich bedenken, dass manche der Zahlen für die anderen Elemente durchaus nicht genau sind; dennoch ist das Diagramm von Interesse umsomehr, als es die Periodizität der Eigenschaft deutlich zeigt und uns zu der Überzeugung bringt, dass die inaktiven Gase einen rechtmässigen Platz unter den anderen Elementen einnehmen.

Die entsprechende Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit verursacht durch eine gleiche Anzahl von Molekülen, verglichen mit der durch Luft ist durch die Figur auf Seite 684 dargestellt. Durch Division mit den Atomgewichten ergiebt sich die Lichtabsorption für gleiche Stoffmengen:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0·0309	0·0118	0·0242	0·0177	0·0184

Es ist bemerkenswert, dass, wenn man Krypton einem solchen Druck unterwirft, dass seine Dichte gleich der von Xenon unter Atmosphärendruck wird, es dann dem Durchgang des Lichtes nahezu gleichen Widerstand entgegensetzt, eine Thatsache, die sehr zur Aufklärung beiträgt, wenn man über die innerste Beschaffenheit dieser Gase Betrachtungen anstellt.

Ziemlich ähnliche Beziehungen ergeben sich bei den benachbarten Reihen der Elemente, wenn ihre Werte auf Luft als Einheit bezogen werden. Die Brechungsvermögen sind weit weniger sicher bestimmt, und die Resultate müssen daher mit Vorsicht aufgenommen werden; es ergiebt sich:

Wasserstoff	Fluor	Chlor	Brom	Jod
0·473	0·05	0·073	0·048	0·048
Lithium	**Natrium**	**Kalium**	**Rubidium**	**Cäsium**
0·13	0·048	0·051	0·036	0·038

Zusammendrückbarkeit. — Gehen wir zu der Tabelle zurück, so sieht man, dass bei der tieferen Temperatur 11·2° der Wert für das Produkt $P.V$ bei einem vollkommenen Gas 17·710 m ccm beträgt. Die Werte für Stickstoff sind den Resultaten Amagats entnommen und weichen nur sehr wenig von den theoretischen ab. Die Zusammendrückbarkeit von Helium nimmt mit steigendem Druck ab, oder, mit anderen Worten, das Produkt $P.V$ nimmt zu. Dies ist auch der Fall bei Wasserstoff, doch in geringerem Grade. Neon ist ein vollkommeneres Gas als Stickstoff, doch bei hohen Drucken wird es auch zu wenig zusammendrückbar. Argon andererseits ist stärker zusammendrückbar als das erstere, und Krypton noch mehr; dagegen zeigt die Form der Kurve, dass bei noch höheren Drucken das Produkt $P.V$ bei einem

Punkt den normalen Wert annehmen wird. Xenon befindet sich unterhalb der kritischen Temperatur, seine Zusammendrückbarkeit ist darum sehr gross.

Bei höheren Temperaturen lassen sich die Beobachtungen schwer erklären. Messungen an Stickstoff zeigen, dass bei ihm $P.V$ mit steigendem Druck nahezu konstant bleibt; doch bei allen anderen Gasen nimmt $P.V$ ab und zu. Die Kurven liegen nicht in gleicher Reihenfolge wie die Dichten der Gase. Dass die Messungen gut übereinstimmen, rührt daher, dass die beiden Argonproben nahezu identisch sind. Obgleich diesen Beobachtungen bei hoher Temperatur kein grosses Gewicht beigelegt werden darf, ist es doch notwendig, sie mit dem Verhalten der zweiatomigen Gase in Hinsicht auf ihre Zusammendrückbarkeit sorgfältig zu vergleichen.

Die Resultate sind in Fig. 9 wiedergegeben.

Dampfdrucke. — Wie schon bemerkt, erwies es sich als unausführbar, Neon zu verflüssigen ausser mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff; da die Konstanten für Wasserstoff unbekannt sind, war es nutzlos, seine Dampfdrucke zu messen; das Gleiche gilt für Helium. Die Figur zeigt, dass die Dampfdruckkurven der übrigen drei Gase eine stufenweise Progression darstellen. Wenn man, wie auf Seite 665 beschrieben, die Formel von Ramsay und Young benutzt, so lassen sich die Verhältnisse zwischen den absoluten Temperaturen dieser Flüssigkeiten und denen von Methylalkohol bei gleichen Drucken durch gerade Linien darstellen, wenn man bei der Aufzeichnung die absoluten Temperaturen des Alkohols als Ordinaten nimmt. Die Richtung solch einer Geraden ergiebt eine physikalische Konstante, die jeder Substanz eigen ist. Die Werte von $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ für die drei Elemente Argon, Krypton und Xenon sind:

Argon	Krypton	Xenon
0·0350	0·0467	0·0675

Hier ist wieder ein Ansteigen bemerkbar; indes scheint es nicht möglich zu sein, die Resultate zu extrapolieren und dadurch ein Mittel zur Berechnung der Dampfdruckkurven von Neon und Helium zu erhalten.

Schmelzpunkte, Siedepunkte und kritische Temperaturen. Bei der Bestimmung der Dampfdrucke und der Atomvolume von Argon, Krypton und Xenon gingen diese Elemente häufig in den festen Zustand über. Die Schmelzpunkte sind folgende:

Argon	Krypton	Xenon
— 187·9°	— 169°	— 140° (annähernd)
85·1 abs.	104 abs.	133 abs.

Der Schmelzpunkt von Argon wurde bestimmt in flüssiger Luft mit einem Platinthermometer; der von Krypton in flüssigem Methan und der von Xenon in unter seinen Siedepunkt abgekühltem Äthylen. Wie schon erwähnt, sind die Temperaturen reduziert auf die des Wasserstoffthermometers. Ein Teil der Dampfdruckkurven des festen Kryptons wurde gemessen, das heisst man erhielt nur zwei Punkte entsprechend den Drucken 9·00 mm und 17·4 mm. Berechnet man aus diesen beiden Punkten die Verhältnisse und trägt sie auf Kurvenpapier auf, so schneidet die so sich ergebende Linie die Kurve, welche die Verhältnisse für die Dampfdrucke der Flüssigkeit darstellt in einem Punkt, der das Verhältnis für den Schmelzpunkt anzeigt; dieser entspricht der Temperatur von —166°, stimmt also sehr nahe überein mit der gefundenen Zahl —169°. (Siehe Ramsay und Young: Trans. Chem. Soc. **49,** 460.)

Die Siedepunkte bei 760 mm berechnet nach der Methode der Verhältnisse sind:

Argon	Krypton	Xenon
— 186·1°	— 151·67°	— 109·1°
86·9 abs.	121·33 abs.	163·9 abs.

Die kritischen Temperaturen und Drucke sind:

	Argon	Krypton	Xenon
Temperaturen	— 117·4°	— 62·5°	+ 14·75°
	155·6 abs.	210·5 abs.	287·75 abs.
Druck	40·200 mm	41·240 mm	43·500 mm

Siedepunkt und Schmelzpunkt der inaktiven Gase zeigen also Periodizität; es erschien uns nicht als notwendig, diese Verhältnisse durch Zeichnungen zu erläutern. Es genügt die Bemerkung, dass diese Konstanten die Elemente an das untere Ende des absteigenden Astes der Kurve stellen, wie sie in Lothar Meyers „Moderne Theorien der Chemie“ angegeben ist; dort nehmen sie auch wirklich ihren Platz ein.

Atomvolume. — So weit als bekannt, giebt die folgende Tabelle die Atomvolume bei den Siedepunkten für die Elemente, deren Zusammenhang mit der Argongruppe von Interesse ist.

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Lufttemperatur und sind aus C. Schmidts Werk genommen. Es ist zu erwähnen, dass, wenn diese Zahlen als Ordinaten mit den Atomgewichten als Abscissen aufgetragen werden, wie bei Lothar Meyer dargestellt, dann Argon dem Chlor auf dem ansteigenden Ast folgt, dessen höchster Punkt von Kalium besetzt ist; Krypton nimmt eine regelmässige Stellung ein auf dem Kurvenzweig, dessen Glieder mit niedrigstem Atomvolum-Kobalt und

Nickel sind, während Rubidium das mit dem höchsten ist. Der Platz für Xenon ist nahe bei Jod und liegt zwischen diesem und Cäsium. Kurz die Atomvolume dieser Elemente zeigen die gleiche charakteristische teilweise Regelmässigkeit wie alle anderen Eigenschaften, ihr Platz auf der Atomvolumkurve ist normal.

		Wasserstoff	Helium	Lithium
		14·3	?	? (11·9)
Stickstoff[1]	Sauerstoff[1]	Fluor[1]	Neon	Natrium[2]
17·7	14·1	17·15	?	31·0 (23·7)
Phosphor[2]	Schwefel[2]	Chlor[1]	Argon	Kalium
20·9 (17·0)	21·6 (15·7)	23·5	32·9	? (45·4)
Arsen	Selenium	Brom[2]	Krypton	Rubidium
— (13·2)	— (18·5)	27·1 (26·9)	37·8	? (56·1)
Antimon	Tellur	Jod[1]	Xenon	Cäsium
— (17·9)	— (20·3)	34·2 (25·7)	36·4	? (70·6)

Wenn es gestattet ist, aus den bekannten Atomvolumen die von Helium und Neon zu interpolieren, so erhält man resp. 13·3 und 20·2. Daraus ergaben sich die Dichten der Flüssigkeiten annähernd 0·30 und 1·0. Diese Zahlen würden dann die folgende Reihe der Dichten vervollständigen:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0·3 ?	1·0 ?	1·212	2·155	3·52

Die ganze Tabelle der Atomvolume bis zum Cäsium ist dargestellt in der folgenden Zeichnung. Die Periodizität der inaktiven Elemente ist sichtbar. Es möge noch die augenscheinliche Ausnahmestellung von Argon besprochen werden. Bei seinem Atomgewicht 40 muss man die Richtung ändern, wenn man von Argon zu Kalium und von Kalium zu Calcium geht; indes die gleiche Eigentümlichkeit lässt sich bei Jod und Tellur beobachten. Während der Unterschied zwischen dem Atomgewicht irgend eines Elementes und dem des in der Tabelle vorausgehenden oder nachfolgenden, wenn auch unregelmässig, doch gewöhnlich positiv ist, so ist doch auch bei wenigen Fällen das Gegenteil bemerkbar; Argon bildet eine dieser Ausnahmen. Es ist zu bemerken, dass die Eigentümlichkeit der Zeichnung vom Atomgewicht und nicht vom Atomvolum des Argons herrührt.

Allgemeine Bemerkungen. Der grosse Wert von Newlands, Mendelejews und Lothar Meyers Verallgemeinerung, dem periodischen System der Elemente, ist allgemein anerkannt. Indes ein Studium

[1]) Drugman und Ramsay, Trans. Chem. Soc. **67**, 1228.

[2]) Ramsay, loc. cit. **472**; Ramsay und Masson, loc. cit. **39**, 49; Thorpe, loc. cit. **37**, 391.

dieses Systems ist ein etwas schmerzhaftes Vergnügen; denn obgleich die Eigenschaften der Elemente sich unzweifelhaft qualitativ ändern und auch annähernd quantitative Beziehungen zu ihrer Stellung im periodischen System zeigen, sind doch unerklärliche Unregelmässigkeiten vorhanden, die uns hoffen lassen, dass eine noch weiter reichende Generalisierung entdeckt werden kann. Welcher Art dieselbe sein könnte, ist nicht vorauszusagen; jedenfalls müsste das, was bis jetzt bekannt ist, ihr unterliegen, und zugleich müsste sie zur Aufklärung der Unregelmässigkeiten dienen.

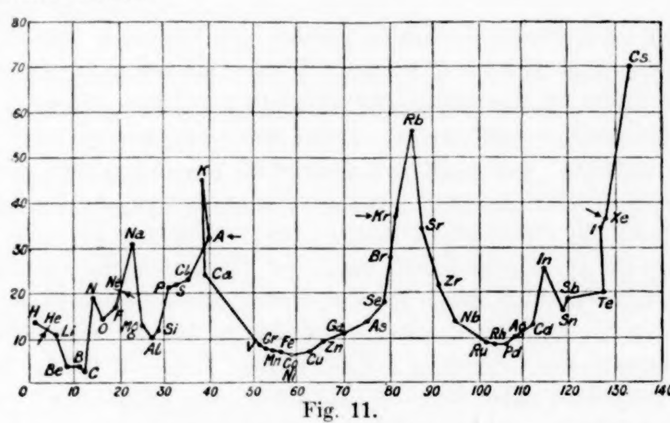


Fig. 11.

Als wir die Erforschung der Elemente, deren physikalische Eigenschaften in den vorhergehenden Seiten beschrieben sind, begonnen, hofften wir stark, dass diese Untersuchung das Problem lösen würde. Denn es ist ausser Zweifel, dass diese inaktiven Elemente eine einfache, wenn nicht die einfachste Form der Materie darstellen. Sie zeigen keine Tendenz, Verbindungen zu bilden, und sind einatomig; ihre physikalischen Beziehungen werden deshalb, wie wir vermuten, nicht durch gleichzeitige chemische Vorgänge beeinflusst. Unsere Hoffnung war indes vergebens. Während die gleiche rohe quantitative Übereinstimmung zwischen dem Platz im periodischen System und den physikalischen Eigenschaften deutlich hervortritt, wie bei ähnlichen Reihen von Elementen, konnten wir nicht im entferntesten einen einfachen mathematischen Ausdruck finden, der es ermöglicht hätte; genau die physikalischen Eigenschaften eines dieser Elemente mit Hilfe der Kenntnis der Eigenschaften seiner Verwandten vorauszusagen. Es ist möglich, dass solche Ausdrücke existieren; wir hoffen, dass andere die mathematisch besser als wir veranlagt sind, das erreichen mögen, was uns nicht gelang.

Über die Gesetze der inneren Reibung[1]).

Von

Ladislaus Natanson.

Der fundamentale Gedanke, welcher der folgenden Untersuchung zu Grunde liegt, rührt von Poisson[2]) her. Es sei eine ursprünglich im Gleichgewicht sich befindliche Flüssigkeit gegeben, welche wir nun einer Deformation unterwerfen. Damit die Flüssigkeit sich der Deformation anpassen und auch nur annähernd in einen neuen Gleichgewichtszustand gelangen kann, ist nach Poisson eine gewisse Zeit notwendig, die für verschiedene Körper sehr verschieden ist. Die Übergangsperiode ist charakterisiert durch die Ungleichheiten des Druckes, welche, hervorgerufen durch die Deformation, alsbald bestrebt sind, sich auszugleichen, aber nicht ganz verschwinden, bis der neue Gleichgewichtszustand sich vollständig hergestellt hat. Poisson hat im Inneren von Flüssigkeiten diese innere Erscheinung, die „Relaxation", nachgewiesen, welche nur ein Beispiel der fundamentalen Eigenschaften ist, die nur der Materie zukommen, dagegen dem Lichtäther fehlen, und die von dem „Zwang" der Störungen, die in der Flüssigkeit auftreten, herrühren[3]).

Die Wirklichkeit des Phänomens der Relaxation wurde nach Poisson auch von G. G. Stokes[4]), sowie von Clerk-Maxwell anerkannt, der in seiner Abhandlung über die kinetische Theorie der Gase[5]) eine eingehende Untersuchung darüber angestellt hat. Maxwell hat dann im Laufe allgemeiner Überlegungen, die als Einleitung der eben angeführten Abhandlung dienen, gezeigt, wie der Gedanke

---

[1]) Aus den Berichten der Akademie der Wissensch. zu Krakau eingesandt vom Verf. und übersetzt von C. Ernst.

[2]) Mémoire sur les Equations générales de l'Équilibre et du Mouvement des Corps solides élastiques et des Fluides, lu à l'Académie des Sciences le 12. Octobre 1829. Journ. de l'École Polytechnique 1831. Siehe § VII, S. 139.

[3]) Siehe Bull. internat. de l'Acad. des Sciences de Cracovie (1893), 348; (1894), 295; (1896), 117; (1897), 155. Diese Zeitschr. **13**, 437; **16**, 289; **21**, 193.

[4]) Trans. Camb. Phil. Soc. **8**, 287. — Math. and phys. Papers **1**, 75.

[5]) Philos. Trans. **157**, 49. — Scient. Papers **2** 26.

von Poisson zurückgeführt werden kann auf das wesentlichste[1]). Ich habe mich in meinen Untersuchungen bestrebt, diese Methode von Maxwell weiter zu entwickeln, welche übrigens lediglich beschreibend ist und unabhängig von jeder Hypothese.

Es scheint, dass die Ideen von Poisson über die Natur der flüssigen Formart dazu berufen sind, eine wichtige Rolle in der Mechanik der Körper, die eine innere Reibung haben, zu spielen. Man sieht im folgenden, dass diese zu einer allgemeinen Theorie der inneren Reibung führen, zu welcher die bis jetzt angenommene Theorie einen Spezialfall bildet.

§ 1. Betrachten wir nun einen isotropen, völlig kontinuierlichen flüssigen Körper. Wir wählen einen materiellen Punkt, dessen Lage in einem gegebenen Moment t durch (x, y, z) bestimmt sei. Seien ξ, η, ζ die Komponenten der scheinbaren Verschiebung, welche in der Flüssigkeit bei einer Deformation bewirkt werden.

Im folgenden werden die Komponenten ξ, η, ζ unendlich klein gedacht. Wir ziehen verschiedene Variable in Erwägung, deren Aufzählung hier folgt.

Die Komponenten der Deformation:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \varepsilon; \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial z} = \alpha; \tag{1a}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial y} = \varphi; \qquad \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \beta; \tag{1b}$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \psi; \qquad \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y} = \gamma; \tag{1c}$$

die Komponenten der Verschiebungsgeschwindigkeit:

$$\frac{d\xi}{dt} = u; \qquad \frac{d\eta}{dt} = v; \qquad \frac{d\zeta}{dt} = w, \tag{2}$$

die Komponenten der Deformationsgeschwindigkeit:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = e; \qquad \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} = a; \tag{3a}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = f; \qquad \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = b; \tag{3b}$$

$$\frac{\partial w}{\partial z} = g; \qquad \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = c; \tag{3c}$$

---

[1]) Philos. Trans. **157**, 52. — Scient. Papers **2**, 30.

die kubische Ausdehnung und die Ausdehnungsgeschwindigkeit:

$$\varepsilon + \varphi + \psi = \Delta; \qquad (4)$$

$$e + f + g = \bar{\omega}. \qquad (5)$$

Wir sehen unter anderem, dass man dann $\frac{d\varepsilon}{dt} = e$, $\frac{d\varphi}{dt} = f$ u.s.w. und endlich $\frac{d\Delta}{dt} = \bar{\omega}$ hat. Die Grössen ε, φ, ψ, α, β, γ, u, v, w, e, f, g, a, b, c, Δ, $\bar{\omega}$ sind alle unendlich klein.

§ 2. In irgend einem bestimmten Augenblick, $t = 0$, bewirken wir in einer Flüssigkeit eine Deformation, deren Komponenten in x, y, z folgende sind: ε^0, φ^0, ψ^0, α^0, β^0, γ^0. Nehmen wir nun an, dass das Medium die Eigenschaften eines isotropen, vollkommen elastischen Körpers besitzt. Wir bezeichnen durch n den Modul der Starrheit und durch k den der Kompressibilität. Dies werden die idealen Werte sein, welche die elastischen Eigenschaften des Mediums im Anfangsmoment bestimmen. Der Druck (normal und gleich in jeder Richtung), der sich im gegebenen Moment im Punkt (x, y, z) einstelle, wenn dort keine Deformation vorhanden wäre, sei p^0. Die klassische Theorie zeigt uns, dass die Ungleichmässigkeiten des Druckes, die im Moment $t = 0$ durch die Deformation hervorgerufen werden, wie folgt ausgedrückt werden können:

$$p^0_{xx} - p^0 = -2n\varepsilon^0 - (k - {}^2\!/_3\, n)\Delta^0; \qquad (1\text{a})$$

$$p^0_{yy} - p^0 = -2n\varphi^0 - (k - {}^2\!/_3\, n)\Delta^0; \qquad (1\text{b})$$

$$p^0_{zz} - p^0 = -2n\psi^0 - (k - {}^2\!/_3\, n)\Delta^0; \qquad (1\text{c})$$

$$p^0_{yz} = -n\alpha^0; \qquad (2\text{a})$$

$$p^0_{zx} = -n\beta^0; \qquad (2\text{b})$$

$$p^0_{xy} = -n\gamma^0. \qquad (2\text{c})$$

Indessen kann dieser Zustand nicht lange dauern. Von dem Moment $t = 0$ ausgehend, beobachten wir, wie zwei Erscheinungen eintreten. Erstens sehen wir die Veränderung sich vollziehen, die von fremden Einflüssen abhängt, zweitens die infolge des sich Ausgleichens der Druckunterschiede schwächer werdende Deformation. Das System erfährt, wie schon früher gesagt wurde, die sogen. „Relaxation“.

§ 3. Die einfachste Hypothese, welche man in Beziehung auf die Einwirkung fremder Einflüsse machen kann, besteht darin, dass man annimmt, sie sei den Gesetzen der idealen Elastizität unterworfen, wie im Anfangszustand. Nehmen wir diese Hypothese an, so sieht man ohne Mühe, dass die Wirkungen der äusseren Kräfte wie folgt ausgedrückt werden können:

$$\left(\frac{dp_{xx}}{dt}\right)_1 = -2ne - (k - {}^2/_3 n)\,\tilde{\omega}; \tag{1a}$$

$$\left(\frac{dp_{yy}}{dt}\right)_1 = -2nf - (k - {}^2/_3 n)\,\tilde{\omega}; \tag{1b}$$

$$\left(\frac{dp_{zz}}{dt}\right)_1 = -2ng - (k - {}^2/_3 n)\,\tilde{\omega}; \tag{1c}$$

$$\left(\frac{dp_{yz}}{dt}\right)_1 = -na; \tag{2a}$$

$$\left(\frac{dp_{zx}}{dt}\right)_1 = -nb; \tag{2b}$$

$$\left(\frac{dp_{xy}}{dt}\right)_1 = -nc. \tag{2c}$$

Die Wirkungen der äusseren Einflüsse, die durch diese Gleichungen dargestellt werden, sind gewöhnlich umkehrbar.

§ 4. Versuchen wir jetzt, den Verlauf der wesentlich nicht umkehrbaren Erscheinung der Relaxation näher zu studieren. Es sei p der Wert, gegen den die Drucke p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} infolge dieser Erscheinung konvergieren. Der Wert, dem die Drucke p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} gleichzeitig zustreben, ist Null. Wenn in einem Punkte (x, y, z) einer Flüssigkeit in einem bestimmten Moment t die hervorgerufene Deformation gleich Null ist, so wird in jeder Richtung ein gleicher Druck ausgeübt, den wir mit p_0 bezeichnen wollen. Betrachten wir die Flüssigkeit in dem Zustand, für welchen im Punkte (x, y, z) im Moment t die Komponenten der Deformation und der Drucke die Werte: ε, φ, ψ, α, β, γ, p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} und p_0 haben, und nehmen wir an, dass die Flüssigkeit von diesem Moment an während einer genügend langen Zeit der Wirkung aller äusseren Kräfte entzogen sei, so kann der in jeder Richtung gleiche Druck p, den die Flüssigkeit erreichen wird, da er unter den gedachten Bedingungen notwendigerweise bestimmt ist, durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$p = p(\varepsilon, \varphi, \psi, \alpha, \beta, \gamma, p_0). \tag{1}$$

Es bleibt noch übrig, eine Hypothese über die genaue Form des Gesetzes der Relaxation aufzustellen. Wir bezeichnen mit T die „Relaxationszeit", die eine charakteristische Konstante des Mediums ist. Wir nehmen ferner an, dass die folgenden Gleichungen das Gesetz der Relaxation, an und für sich betrachtet, ausdrücken:

$$\left(\frac{dp_{xx}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{xx} - p}{T}, \tag{2a}$$

$$\left(\frac{dp_{yy}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{yy}-p}{T}, \qquad (2b)$$

$$\left(\frac{dp_{zz}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{zz}-p}{T}, \qquad (2c)$$

$$\left(\frac{dp_{yz}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{yz}}{T}, \qquad (3a)$$

$$\left(\frac{dp_{zx}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{zx}}{T}, \qquad (3b)$$

$$\left(\frac{dp_{xy}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{xy}}{T}. \qquad (3c)$$

Diese Gleichungen sind denen von Maxwell in der kinetischen Gastheorie aufgestellten nachgebildet. Ganz ähnliche Beziehungen sind auf verschiedene andere Fälle des Zwangs, z. B. des Zwangs der elektromagnetischen Störungen im Inneren leitender Körper anwendbar.

§ 5. Wenn wir zu der von irgend einer variablen Grösse vollzogenen Variation $\left(\frac{d}{dt}\right)_1$, welche durch Einflüsse fremder Kräfte verursacht wird, die durch die Relaxation hervorgerufene Variation $\left(\frac{d}{dt}\right)_2$ hinzufügen, so erhalten wir die gesamte Variation der in Frage kommenden Grösse. Es sei $\frac{d}{dt}$ die so bestimmte Gesamtvariation. Seiner Natur nach kann sich der Druck p nur infolge äusserer Einwirkung ändern. Also:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_2 = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \frac{dp}{dt}. \qquad (1)$$

Geht man auf Gleichung (1) § 4 zurück, so sieht man, dass:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \varphi}\frac{d\varphi}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \psi}\frac{d\psi}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \beta}\frac{d\beta}{dt} \\ + \frac{\partial p}{\partial \gamma}\frac{d\gamma}{dt}\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

ist. Durch die bekannten Betrachtungen, die immer im Falle eines isotropen Körpers anwendbar sind, erhält man ohne Schwierigkeit eine einfache Form dieser Gleichung. Man findet:

$$\frac{\partial p}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \frac{\partial p}{\partial \psi}; \quad \frac{\partial p}{\partial \alpha} = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial \beta} = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial \gamma} = 0. \qquad (3)$$

Es sei $-h$ der Wert der drei ersten Ableitungen. Unter Zuziehung der Gleichungen (3) geht Gleichung (2) dann über in:

$$\frac{dp}{dt} = -h\bar{\omega}. \qquad (4)$$

Diese vereinfachte Hypothese, von der wir hier Gebrauch gemacht haben, kann auch von einer anderen Hypothese ähnlich der, die G. G. Stokes in seiner Theorie der inneren Reibung anwandte, abgeleitet werden. Wir wollen annehmen, dass der Druck p sich nicht ändert, solange die Summe $e+f+g$ gleich Null bleibt:

$$\tilde{\omega} = e + f + g = 0. \tag{5}$$

Folglich ist:

$$\frac{dp}{dt} = 0 \tag{6}$$

für alle Werte der Variablen e, f, g, a, b, c, welche der Gleichung (5) genügen. Für:

$$e = -(f+g) \tag{7}$$

z. B. haben wir:

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial \varphi} - \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right) f + \left(\frac{\partial p}{\partial \psi} - \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right) g + \frac{\partial p}{\partial \alpha} a + \frac{\partial p}{\partial \beta} b + \frac{\partial p}{\partial \gamma} c = 0, \tag{8}$$

und in dieser Gleichung können f, g, a, b, c ganz willkürlich gewählt werden. Folglich ist der betreffende Satz, der in Gleichungen (3) und (4) enthalten ist, bewiesen.

Die Hypothese, welche wir gerade angeführt haben, sagt aus, dass der Druck p sich nur ändern kann, wenn die Dichte der Flüssigkeit sich ändert. Um unsere Analyse weiter zu führen, nehmen wir die Richtigkeit dieses Satzes als eine Folge der zwei folgenden Hypothesen an: 1. der Enddruck p ist eine Funktion, sowohl der Enddichte ϱ, als auch der Temperatur ϑ; 2. die Dichte und die Temperatur eines bestimmten Teiles der Flüssigkeit ändern sich nicht einzig und allein infolge der Erscheinung der Relaxation. Folglich haben wir:

$$p = p(\varrho, \vartheta); \qquad \frac{dp}{dt} = \frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{d\varrho}{dt}\frac{\partial p}{\partial \varrho}. \tag{9}$$

Sieht man von Änderungen der Temperatur ab, so nimmt Gleichung (9) folgende Form an:

$$\frac{dp}{dt} = -\varrho\tilde{\omega}\frac{\partial p}{\partial \varrho}, \tag{10}$$

die man auch:

$$\frac{dp}{dt} = -k\tilde{\omega} \tag{11}$$

schreiben kann, wenn man:

$$k = \varrho\frac{\partial p}{\partial \varrho} \tag{12}$$

setzt.

Gleichung (12) stimmt mit der in §§ 2 und 3 angegebenen Definition der charakteristischen Konstanten k des Mediums überein, setzt aber eine Ergänzungshypothese voraus, wie zu erwarten war, nämlich: die nach erreichtem Endzustand vorhandene Deformation ist, wenn sie

überhaupt vorhanden ist, unfähig, neue Ungleichmässigkeiten des Druckes hervorzurufen. Diese Deformation ist durch folgende Werte der Variablen definiert:

$$\varepsilon = \varphi = \psi = {}^1\!/_3 \Delta;\quad \alpha = 0;\quad \beta = 0;\quad \gamma = 0. \qquad (13)$$

Die eben gefundene Gleichung (11) ist in dem früher erwähnten allgemeinen Fall der Gleichung (4) enthalten und stimmt mit dieser überein, wenn man die Beziehung $h = k$ annimmt; auch scheint uns wahrscheinlich, dass diese Gleichung für natürlich vorkommende Flüssigkeiten gilt, sei es als absolutes Gesetz, sei es als eine der Wahrheit nahe kommende Annäherung.

§. 6. Was wir eben gesagt haben, zeigt uns, dass Gleichung (11) als Ausdruck einer Hypothese von dem Vorhandensein einer Zustandsgleichung für Flüssigkeiten im Gleichgewicht angesehen werden kann, da diese Hypothese darin besteht, dass für den Endzustand einer Flüssigkeit eine Gleichung von der Form $p = p(\varrho, \vartheta)$ angenommen wird.

Durch Verallgemeinerung der Gleichung (11) könnte man folglich die gewöhnliche Auffassung der Zustandsgleichung erweitern. Nun scheint aber die Gleichung (11), § 5, eine unmittelbare Verallgemeinerung zuzulassen. Gemäss der Definition des Druckes p ist es klar, dass die Ableitung $\frac{dp}{dt}$ sich notwendigerweise durch eine Grösse ausdrücken lässt, welche bei jeder orthogonalen Transformation die Eigenschaften einer Invarianten besitzt. Die Grösse $\bar{\omega}$ gehört in der That zu der Gruppe dieser Invarianten. Setzen wir:

$$\frac{dp}{dt} = -k\bar{\omega} + i\{e^2 + f^2 + g^2 + {}^1\!/_2(a^2 + b^2 + c^2) + j\bar{\omega}^2\},$$

wo i und j zwei neue Konstanten sind. Die Ableitung $\frac{dp}{dt}$ hat immer noch die Eigenschaften einer Invarianten, aber das Gesetz der Veränderung des Druckes bleibt nicht dasselbe, wenn der Druck vermehrt oder vermindert wird. Wir werden gewissermassen die Erscheinung einer Hysterese haben.

Den Versuch zu einer Verallgemeinerung, die wir nur angedeutet haben, weiter auszuführen, ist nicht schwer. Indessen übt die Wahl einer bestimmten Form, um $\frac{dp}{dt}$ auszudrücken, keinen grossen Einfluss aus, wie man aus dem Verlauf unserer Rechnung sehen wird. Deshalb beschränken wir uns in dieser Abhandlung auf die Annahme der oben in § 5 angeführten einfachen Hypothese.

§ 7. Die Grössen:

$$\xi, \eta, \zeta;\ \varepsilon, \varphi, \psi;\ \alpha, \beta, \gamma;\ \Delta;\ u, v, w;\ e, f, g;\ a, b, c;\ \bar{\omega}, \qquad (1)$$

mit welchen sich unsere Überlegung bis jetzt befasst hat, beziehen sich auf die scheinbaren Veränderungen einer Flüssigkeit, d. h. auf diejenigen, welche mit unseren Sinnen wahrgenommen werden. In Zukunft werden wir diese Komponenten „scheinbare“ nennen. Vergegenwärtigt man sich den Inhalt von § 3, so wird man leicht sehen, zu welchem Zwecke diese Grössen dienen. Sie haben dazu gedient, den Einfluss der äusseren Kräfte auf die Ungleichmässigkeiten des Druckes zu definieren.

Jetzt führen wir die analogen (aber durchaus verschiedenen) Variablen ein, deren Betrachtung sich bei dem Studium der Erscheinung der Relaxation sehr natürlich darbietet. Wegen dieser Erscheinung ist der wirkliche Zustand eines materiellen Elementes im allgemeinen sehr verschieden von dem scheinbaren Zustande, welchen unsere Sinne uns anzunehmen veranlassen. Seien:

$$\xi^*, \eta^*, \zeta^*;\ \varepsilon^*, \varphi^*, \psi^*;\ \alpha^*, \beta^*, \gamma^*;\ \Delta^*;\ u^*, v^*, w^*;\ e^*, f^*, g^*;\ a^*, b^*, c^*;\ \bar{\omega}^* \qquad (2)$$

die Grössen, welche den wirklichen Zustand eines Elementes in derselben Weise bestimmen, wie die Grössen (1) den scheinbaren. Wir werden sie die wirklichen (oder absoluten) Komponenten der Deformation nennen. Ihre gegenseitigen Beziehungen sind dieselben, welche wir den scheinbaren Variablen zugeschrieben haben. Aber was sie von den scheinbaren Komponenten scharf trennt, ist, dass sie von dem Phänomen der Relaxation beeinflusst werden, während die scheinbaren Komponenten mit dieser Erscheinung in gar keinem Zusammenhang stehen. Dieser Unterschied ergiebt sich ohne weiteres aus unserer Definition.

Um mit Hilfe dieser neuen Variablen den analytischen Ausdruck des Vorganges im Inneren eines Flüssigkeitselementes zu finden, wollen wir drei neue Hypothesen aufstellen. Sie bilden in unserem neuen Gedankengang das genaue Analogon zu den Voraussetzungen, welche wir früher in den §§ 2, 3, 4 und 5 gemacht und erklärt haben. Wir nehmen erstens an, dass die Grössen $\varepsilon^*, \varphi^*, \psi^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ unter dem Einfluss zweier Ursachen variieren. Sie fallen unter den Einfluss äusserer Wirkungen, und ihre Variation infolge dieser Ursache wird ausgedrückt durch die Weise, in welcher die scheinbare Deformation sich ändert. Sie ändern sich ferner infolge der Relaxation. Infolgedessen streben $\varepsilon^x, \varphi^x, \psi^x$ einem gemeinsamen Grenzwert $^1/_3\Delta^*$ zu, während $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ nach dem Werte 0 konvergieren. Bezeichnen wir also mit T dieselbe charakteristische Periode, von der in § 4 die Rede war, so

haben wir:

$$\frac{d\varepsilon^*}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\varepsilon^* - {}^1/_3\Delta^*}{T}, \tag{3a}$$

$$\frac{d\varphi^*}{dt} = \frac{d\varphi}{dt} - \frac{\varphi^* - {}^1/_3\Delta^*}{T}, \tag{3b}$$

$$\frac{d\psi^*}{dt} = \frac{d\psi}{dt} - \frac{\psi^* - {}^1/_3\Delta^*}{T}, \tag{3c}$$

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} - \frac{\alpha^*}{T}, \tag{4a}$$

$$\frac{d\beta^*}{dt} = \frac{d\beta}{dt} - \frac{\beta^*}{T}, \tag{4b}$$

$$\frac{d\gamma^*}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\gamma^*}{T}. \tag{4c}$$

Aus den Gleichungen (3):

$$\frac{d\Delta^*}{dt} = \frac{d\Delta}{dt}. \tag{5}$$

Nehmen wir zweitens an, dass die Verschiedenheiten des Druckes mit den Komponenten der wirklichen Deformation immer durch das Gesetz der einfachen Proportionalität verbunden sind. Für ideale elastische Körper fällt der Begriff der wirklichen Deformation mit dem der scheinbaren zusammen. Aber wir wissen, dass dies für Flüssigkeiten nicht gilt. Unsere jetzige Hypothese besteht in der Annahme, dass das Hookesche Gesetz sich auch auf Flüssigkeiten ausdehnen lässt, aber unter der Bedingung, dass es auf die Komponenten der wirklichen Deformation und nicht auf die der scheinbaren angewandt wird. Nach Annahme dieser Hypothese haben wir:

$$p_{xx} - p_0 = -2n\varepsilon^* - (k - {}^2/_3 n)\Delta^*; \tag{6a}$$

$$p_{yy} - p_0 = -2n\varphi^* - (k - {}^2/_3 n)\Delta^*; \tag{6b}$$

$$p_{zz} - p_0 = -2n\psi^* - (k - {}^2/_3 n)\Delta^*; \tag{6c}$$

$$p_{yz} = -n\alpha^*, \tag{7a}$$

$$p_{zx} = -n\beta^*, \tag{7b}$$

$$p_{xy} = -n\gamma^*. \tag{7c}$$

In den Gleichungen (6) ist p_0 der Druck, welcher einer Deformation Null entspricht. Nehmen wir drittens an, dass der Endzustand, welchem die Relaxation zustrebt, erreicht ist, wenn die Grössen ε^*, φ^*, ψ^* den Wert ${}^1/_3\Delta^*$ angenommen haben, und die Grössen α^*, β^* und γ^* Null geworden sind. Zu gleicher Zeit nehmen die Drucke p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} einen bestimmten Wert, den wir p nennen wollen, an, und die

Drucke p_{yz}, p_{zx} und p_{xy} werden Null. Sei dieser schliessliche Gleichgewichtszustand erreicht, so haben wir aus den Gleichungen (6):

$$p - p_0 = -k\Delta^*. \tag{8}$$

Daher:

$$\frac{dp}{dt} = -k\frac{d\Delta^*}{dt}. \tag{9}$$

Aus Gleichung (5) folgt:

$$\frac{dp}{dt} = -k\frac{d\Delta}{dt} = -k\bar{\omega}. \tag{10}$$

Die so abgeleitete Gleichung enthält implicite die Beziehung $h = k$. Dies lässt sich leicht erklären. Um den mit p bezeichneten Druck zu definieren, mussten wir in unserer gegenwärtigen Überlegung nicht nur die Gleichheit der Drucke in dem schliesslichen Gleichgewichtszustand (was wir schon oben § 4 gethan haben), sondern auch, indem wir die bisherige Grenze unserer Hypothese überschreiten, die Gleichförmigkeit der Deformation in diesem Gleichgewichtszustand annehmen. Diese letzte Hypothese enthält aber die Beziehung $h = k$, wie schon in § 5 gesagt wurde.

§ 8. Addieren wir Glied für Glied die Gleichungen (1) § 3 und (2) § 4, und in derselben Weise (2) § 3 und (3) § 4, so erhalten wir als gesamte Änderung der Drucke (siehe § 5) die Werte:

$$\frac{dp_{xx}}{dt} = -2ne - (k - {}^2/_3\, n)\,\bar{\omega} - \frac{p_{xx} - p}{T}, \tag{1a}$$

$$\frac{dp_{yy}}{dt} = -2nf - (k - {}^2/_3\, n)\,\bar{\omega} - \frac{p_{yy} - p}{T}, \tag{1b}$$

$$\frac{dp_{zz}}{dt} = -2ng - (k - {}^2/_3\, n)\,\bar{\omega} - \frac{p_{zz} - p}{T}, \tag{1c}$$

$$\frac{dp_{yz}}{dt} = -na - \frac{p_{yz}}{T}, \tag{2a}$$

$$\frac{dp_{zx}}{dt} = -nb - \frac{p_{zx}}{T}, \tag{2b}$$

$$\frac{dp_{xy}}{dt} = -nc - \frac{p_{xy}}{T}. \tag{2c}$$

Zu diesen Gleichungen müssen wir (4) § 5 addieren, sowie auch die wahrscheinlich stattfindende Bedingung $h = k$. Dies sind die definitiven Gleichungen, zu welchen wir durch unsere erste Überlegung geführt worden sind (§§ 2, 3, 4 und 5).

Man erhält dieselben Gleichungen, indem man den zweiten in § 7 angegebenen Weg befolgt. Gleichung (6a) § 7 ergiebt z. B.:

$$\frac{dp_{xx}}{dt} = -2n\frac{d\varepsilon^*}{dt} - (k - {}^2/_3 n)\frac{d\Delta^*}{dt}. \qquad (3)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe von (3a) und (5) desselben Paragraphen wie folgt schreiben:

$$\frac{dp_{xx}}{dt} = -2ne - (k - {}^2/_3 n)\,\bar\omega + 2\frac{n}{T}(\varepsilon^* - {}^1/_3 \Delta^*). \qquad (4)$$

Zieht man in Betracht, dass man aus (6a) und (8) § 7:

$$2n(\varepsilon^* - {}^1/_3 \Delta^*) = -p_{xx} + p_0 - k\Delta^*, \qquad (5)$$

$$= p - p_{xx} \qquad (6)$$

hat, so fällt Gleichung (4) mit Gleichung (1a) dieses Paragraphen zusammen. In derselben Weise erhalten wir (1b), (1c), sowie auch Gleichungen (2).

Die Grössen e, f, g, a, b, c, $\bar\omega$ und offenbar auch die Grössen $(p_{xx} - p)$, $(p_{yy} - p)$, $(p_{zz} - p)$, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} haben unendlich kleine Werte. Infolgedessen, wenn man Gleichung (4) § 5 mit Gleichungen (1) und (2) dieses Paragraphen verbindet und alle Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, so erhalten wir:

$$\frac{\partial(p_{xx} - p)}{\partial t} = -2ne - (k - h - {}^2/_3 n)\,\bar\omega - \frac{p_{xx} - p}{T}, \qquad (7a)$$

$$\frac{\partial(p_{yy} - p)}{\partial t} = -2nf - (k - h - {}^2/_3 n)\,\bar\omega - \frac{p_{yy} - p}{T}, \qquad (7b)$$

$$\frac{\partial(p_{zz} - p)}{\partial t} = -2ng - (k - h - {}^2/_3 n)\,\bar\omega - \frac{p_{zz} - p}{T}, \qquad (7c)$$

$$\frac{\partial p_{yz}}{\partial t} = -na - \frac{p_{yz}}{T}, \qquad (8a)$$

$$\frac{\partial p_{zx}}{\partial t} = -nb - \frac{p_{zx}}{T}, \qquad (8b)$$

$$\frac{\partial p_{xy}}{\partial t} = -nc - \frac{p_{xy}}{T}. \qquad (8c)$$

Also genau genommen lassen sich unsere Gleichungen nur im Falle, wenn die Bewegungen der Flüssigkeit sehr langsam sind, anwenden. Es ist leicht ersichtlich, dass jede Überlegung, welche, wie unsere, von den fundamentalen Ideen der Theorie der Elastizität ausgeht, notwendigerweise derselben Einschränkung unterworfen ist. Man weiss auch, dass es unter den bis jetzt aufgestellten Theorien der inneren Reibung keine giebt, die ganz allgemein und streng gültig ist. Die Gleichungen (7) und (8) ergeben durch Integration:

$$p_{xx} - p = C_{xx}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\{2ne + (k - h - {}^2/_3 n)\tilde{\omega}\} \tag{9a}$$

$$p_{yy} - p = C_{yy}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\{2nf + (k - h - {}^2/_3 n)\tilde{\omega}\} \tag{9b}$$

$$p_{zz} - p = C_{zz}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\{2ng + (k - h - {}^2/_3 n)\tilde{\omega}\}. \tag{9c}$$

$$p_{yz} = C_{yz}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,na \tag{10a}$$

$$p_{zx} = C_{zx}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,nb \tag{10b}$$

$$p_{xy} = C_{xy}\varepsilon^{-\frac{t}{T}} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,nc. \tag{10c}$$

In diesen Gleichungen ist die Basis der natürlichen Logarithmen mit ε bezeichnet. Die Grössen C_{xx}, C_{yy}, C_{zz}, C_{yz}, C_{zx}, C_{xy} sind von der Zeit unabhängige Funktionen von x, y, z.

Setzen wir abgekürzt:

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,e = E \tag{11a}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,f = F \tag{11b}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,g = G \tag{11c}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,a = A \tag{12a}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,b = B \tag{12b}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,c = C \tag{12c}$$

$$\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,\tilde{\omega} = \Theta. \tag{13}$$

Schreiben wir weiter:

$$nT = \mu, \tag{14}$$

$$(k - h - {}^2/_3 n)\,T = \lambda; \tag{15}$$

Gleichung (14) ist die schon im Jahre 1867 von Clerk-Maxwell abgeleitete. Führen wir unsere Abkürzungen ein, so gehen Gleichungen (9) und (10) über in:

$$p_{xx}-p=C_{xx}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-2\mu E-\lambda\Theta, \tag{16a}$$

$$p_{yy}-p=C_{yy}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-2\mu F-\lambda\Theta, \tag{16b}$$

$$p_{zz}-p=C_{zz}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-2\mu G-\lambda\Theta, \tag{16c}$$

$$p_{yz}=C_{yz}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-\mu A, \tag{17a}$$

$$p_{zx}=C_{zx}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-\mu B, \tag{17b}$$

$$p_{xy}=C_{xy}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}-\mu C. \tag{17c}$$

Diese Gleichungen haben in unserer Theorie dieselbe Bedeutung, welche in der klassischen Theorie der inneren Reibung die bekannten Gleichungen haben, welche die Grössen $(p_{xx}-p)$ u. s. w. als Funktionen der Komponenten e, f, g, a, b, c der Deformationsgeschwindigkeit ausdrücken. Sie enthalten die Glieder $C_{xx}\varepsilon^{-\frac{t}{T}}$ u. s. w., die in den gewöhnlichen Gleichungen nicht vorhanden sind. Ferner haben die durch Gleichungen (11), (12) und (13) definierten Funktionen E, F, G, A, B, C und Θ in unseren Gleichungen dieselbe Bedeutung, wie die Komponenten $e, f, g, a, b, c, \bar{\omega}$ in den gewöhnlichen Gleichungen, und spielen genau dieselbe Rolle.

§ 9. Die Konstanten λ und μ, die wir mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15) des vorhergehenden Paragraphen definiert haben, sind die beiden Koëffizienten der inneren Reibung in unserer Theorie. Die Autoren, welche das Problem der inneren Reibung behandelt haben, benutzen im allgemeinen zwei Konstanten, die sie mit denselben Symbolen λ und μ bezeichnen. Poisson hat in seiner bereits citierten Abhandlung zwei, wenigstens im allgemeinsten Falle voneinander unabhängige Konstanten eingeführt. Im Jahre 1843 hat Barré de Saint Venant, und in 1845 mit Bestimmtheit G. G. Stokes eine Überlegung angestellt, welche dazu führte, $\lambda = -{}^2/_3\,\mu$ zu setzen. Zu denselben Ergebnissen gelangte im Jahre 1867 Clerk-Maxwell durch Folgerungen aus der kinetischen Theorie der Gase. Kirchhoff, Basset, Lamb und viele andere Autoren haben dieselben Beziehungen angenommen. Im Jahre 1874 hatte O. E. Meyer eine ganz andere Beziehung vorgeschlagen. Endlich hat Voigt kürzlich das Bestehen irgend eines Verhältnisses zwischen den beiden Konstanten der inneren Reibung in Zweifel gezogen.

Man darf hoffen, einige Andeutungen zu finden betreffs des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\mu}$, indem man für eine Flüssigkeit die Grösse (schon von Stokes und Helmholtz betrachtet), welche man mit Lord Rayleigh die dissipative Funktion nennen kann, berechnet. Dies ist der Weg, den, wie es scheint, Jacobi in der Theorie der Elastizität zum erstenmal angegeben hat. Duhem geht denselben Weg in seiner Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten. Im letzteren Falle giebt es sicherlich eine dissipative Funktion, und zwar ist sie immer positiv. Man sieht leicht, dass diese Bedingung der folgenden gleichkommt:

$$\lambda \geqq -{}^2/_3\,\mu, \tag{1}$$

wenn wir annehmen, dass $\mu \geqq 0$ ist, was ohne weiteres statthaft ist.

Betrachten wir nun die beiden Konstanten der inneren Reibung, die mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15) des vorhergehenden Paragraphen in unsere Theorie eingeführt worden sind. Diese Gleichungen zeigen uns, dass die von Stokes vorgeschlagene und von den meisten Gelehrten angenommene Beziehung $\lambda = -{}^2/_3\,\mu$ eine direkte Folge der Gleichung $h = k$ ist, deren wir oben in einer längeren Erörterung Erwähnung gethan haben. Nimmt man dagegen an, dass die Werte von h und k nicht miteinander vertauscht werden können, so hat man:

$$\lambda = \left(-{}^2/_3 + \frac{k-h}{n}\right)\mu, \tag{2}$$

und die Beziehung zwischen λ und μ hängt nicht allein vom Verhältnis $\frac{k}{n}$ ab, sondern auch von dem Verhältnis zwischen der neuen Konstante h und der Starrheit n.

Was die Ungleichung (1) betrifft, so ist der einzige Schluss, den man ziehen kann, $k \geqq h$. Diese neue Ungleichung gilt sicherlich für die natürlichen Flüssigkeiten.

Aus dem oben Gesagten ergiebt sich, dass die Gleichung $h = k$, sowie die Beziehung von Stokes $\lambda = -{}^2/_3\,\mu$, im allgemeinen mit unserer Hypothese vollständig übereinstimmt. Wir sind aber nicht gezwungen, diese Gleichung als eine mit Notwendigkeit aus unserer Theorie hervorgehende Folgerung zu betrachten.

§ 10. Seien X, Y, Z die auf die Einheit der Masse bezogenen Komponenten der äusseren Kraft, welche in einem Punkt (x, y, z) auf ein Volumelement einwirkt. Man hat drei Gleichungen, von denen folgende die erste ist:

$$\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \varrho X - \left(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z}\right). \tag{1a}$$

Hieraus lässt sich, indem man Gleichung (16) und (17) § 8 in Betracht zieht, weiter ableiten:

$$\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial z}\right)=\varrho X-\frac{\partial p}{\partial x}-\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\left(\frac{\partial C_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial C_{yx}}{\partial y}+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right)+\varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\left\{n\nabla^2 u+(k-h+{}^1/_3 n)\frac{\partial\bar{\omega}}{\partial x}\right\}. \quad (2\,\mathrm{a})$$

In dieser Gleichung bezeichnet ∇^2 den Laplaceschen Operateur, und $\bar{\omega}$ hat dieselbe Bedeutung, die wir ihm in § 1 gegeben haben. Man findet ebenso zwei analoge Gleichungen. Dies sind offenbar die Bewegungsgleichungen einer Flüssigkeit, welche zu untersuchen wir uns vorgenommen hatten.

In einer späteren Abhandlung hoffen wir, eine Anwendung der hierin dargelegten Theorie geben zu können.

Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen.

Von

A. Hantzsch und **August Vagt**.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Allgemeiner Teil.

Bekanntlich hat Nernst dem Berthelotschen Verteilungssatz nach eigenen Versuchen und in Übereinstimmung mit der neueren Theorie der Lösungen folgende etwas modifizierte Fassung gegeben:

„Verteilt sich ein gelöster Stoff zwischen zwei einander nur wenig lösenden Flüssigkeiten, so ist im Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes ein von der Menge des letzteren unabhängiges, mit anderen Worten: der gelöste Stoff besitzt einen konstanten Teilungskoëffizienten, wenn ihm in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse zukommt.“

Durch zahlreiche Versuche anderer Forscher ist dieser Verteilungssatz vollständig bestätigt worden für die verschiedensten Kombinationen fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe, bezw. Lösungsmittel; er gilt auch für die Verteilung mehrerer Stoffe nebeneinander, solange diese nicht etwa chemisch aufeinander einwirken; es ist also $\frac{c_1}{c_2} = k$ (konstant).

Bei Elektrolyten ist zu berücksichtigen, dass durch die Dissociation sich auch die Konzentration ändert; es ist also zu beachten, dass bei der Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Medium ein doppeltes Teilungsverhältnis stattfindet: einerseits zwischen dem nicht dissociierten Anteil, andererseits zwischen den Ionen des Elektrolyten, wobei jedoch wegen der geringen, vielleicht garnicht vorhandenen Löslichkeit der Ionen in indifferenten Lösungsmitteln letzteres Teilungsverhältnis ausser Acht gelassen werden kann. Bezeichnet also c_1 die Konzentration der wässerigen Lösung, c_2 die Konzentration in dem indifferenten Lösungsmittel, so muss für das Verteilungsverhältnis eines Elektrolyten die Gleichung gelten:

$$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2},$$

worin x die Menge des dissociierten Anteils bedeutet.

Bei dieser Gleichung ist stillschweigend vorausgesetzt, dass sie nicht für eine bestimmte, sondern für jede beliebige Temperatur gilt. Nernst[1]) beobachtete zwar eine geringe Inkonstanz des Teilungskoëffizienten mit der Temperatur, doch erinnert er daran, dass auch der Absorptionskoëffizient der Gase mit der Temperatur sich ändert. Ebenso beobachtete Hendrixon[2]), dass der Teilungskoëffizient der Benzoësäure und der Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform etwas mit der Temperatur veränderlich ist, doch diskutiert er diese Erscheinung nicht.

Dagegen haben Hantzsch und Sebaldt kürzlich in einer Arbeit über den Zustand der wässerigen Ammoniak- und Aminlösungen[3]) gezeigt, dass für viele dieser Stoffe $\frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$ durchaus nicht konstant ist, sondern dass sich die Teilungskoëffizienten gewisser Körper mit Änderung der Temperatur — und auch bei Gegenwart starker Basen — sehr stark ändern, ja dass sogar manchmal der Teilungskoëffizient merklich von der Konzentration abhängt. Sie haben auf Grund dieser Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten — gewissermassen unter Umkehrung des Verteilungssatzes — rückwärts Schlüsse gezogen auf Veränderungen in den betreffenden Systemen, bezw. auch auf die Art dieser Veränderungen. Der Umkehrung des Verteilungssatzes geben diese Autoren in Übereinstimmung mit Roloff folgende allgemeine Fassung:

> „Die Verschiebung des Teilungskoëffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems ist ein Mass für die Veränderung, welche der verteilte Stoff hierbei erleidet.“

Sie gelangen speziell für die Amine nach eingehender Erörterung der in Betracht kommenden Verhältnisse zu dem Schluss, dass diese Änderungen des Teilungskoëffizienten durch die Existenz von Hydraten in der wässerigen Schicht bedingt seien.

Besonders auffallend erschien der grosse Einfluss der Temperatur auf die Verteilung der Ammoniakbasen. Deshalb, und auch weil die betreffenden Versuche durch die grosse Flüchtigkeit der Amine stark beeinflusst worden sind, wurden diese Untersuchungen wieder aufgenommen und auf möglichst verschiedenartige Stoffe ausgedehnt, um dadurch weiteren Aufschluss zu erhalten über die Ursache dieser Änderung des Teilungskoëffizienten durch Temperatur und Konzentration.

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 110 (1891). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).
[3]) Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899).

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen.

1. Für eine ganze Reihe chemisch recht heterogener Körper, die für diesen Fall als Nichtelektrolyte betrachtet werden können, wurde Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes konstatiert; Quecksilberchlorid, Cyanwasserstoff, Äthylencyanid, Formaldehyd, Aceton u. s. w. verteilen sich zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel mit einem konstanten Teilungskoëffizienten, der weder durch Konzentration oder Temperatur, noch durch einen zweiten gelösten Stoff merklich beeinflusst wird. Diese Körper werden also in beiden Lösungsmitteln nicht nur gleiche Molekulargrösse, sondern auch den gleichen, durch den Lösungsvorgang nicht veränderten Zustand besitzen, wie er durch die wirkliche Formel ausgedrückt wird. Diese Stoffe werden, da sie in indifferenten Lösungsmitteln als solche vorhanden sind, speziell auch in wässeriger Lösung ohne Verbindung mit dem Lösungsmittel, also als einfache Moleküle, bestehen.

2. Im Gegensatz zu diesen „normalen" Körpern mit konstantem Teilungskoëffizienten hat auf eine Reihe von anderen Körpern der obige Verteilungssatz keine Gültigkeit, da deren Teilungskoëffizient zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel durch Temperatur oder Konzentration oder gewisse andere Stoffe mehr oder weniger erheblich beeinflusst wird; zu diesen Körpern gehören die Amine, Brom und Jod und das Kohlendioxyd. Eine Änderung des Teilungskoëffizienten tritt aber bemerkenswerter Weise nur dann ein, wenn das eine der beiden Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus, z. B. Äther oder Glycerin, und das andere Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol oder Chloroform ist.

A. Einfluss der Temperatur. Durch zunehmende Temperatur wird bei Körpern dieser Klasse der in der wässerigen Schicht verbleibende Anteil c_1 auf Kosten des im indifferenten Lösungsmittel gelösten Anteils c_2 fortwährend kleiner; der Teilungskoëffizient $k = \frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$ nimmt also ab. Diese Abnahme erfolgt jedoch nicht linear, also nicht proportional der Temperaturzunahme, sondern, wie die später folgenden Figuren erkennen lassen, nach einer hyperbelähnlichen Kurve, die sich von 0° (den Gefrierpunkt des Wassers) an mit steigender Temperatur stark krümmt und gegen 100° (dem Siedepunkt des Wassers) sich der als Abscisse aufgetragenen Temperaturaxe asymptotisch nähert. Hierdurch wird wahrscheinlich, dass die Änderung des Teilungskoëffizienten durch eine Zustandsänderung des Stoffes in der wässerigen Lösung bedingt ist.

Diese Abnormität könnte allerdings am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, dass die Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten mit der Temperatur nichts anderes als eine Veränderlichkeit des Verhältnisses der Löslichkeiten mit der Temperatur, also eine Abnahme der Lösungstendenz gegenüber Wasser bedeutet, und dass dies wieder thermodynamisch als eine Folge der Abnahme der Lösungswärme in Wasser mit steigender Temperatur aufzufassen ist. Dies soll gewiss zugegeben werden und ist auch in manchen Fällen, z. B. beim Jod, direkt nachgewiesen worden. Allein, diese „Erklärung" ist eigentlich nur eine Umschreibung; denn man wird sofort weiter fragen, warum sich denn gerade die abnorme Löslichkeitsabnahme, oder besser die abnorme „Lösungstendenz", nur bei einigen Stoffen zeigt, warum sie sich nur gegenüber Lösungsmitteln wie Wasser oder Verbindungen vom Wassertypus (Äther, Glycerin), niemals aber gegenüber Benzol, Toluol, Chloroform u. s. w. zeigt, und endlich warum sie gemäss dem Verlauf der hyperbelähnlichen Kurve beim Siedepunkt des Wassers einem Minimum zustrebt. Denn alle diese Thatsachen bedeuten doch folgendes: das Wasser und die Verbindungen vom Wassertypus spielen gegenüber gewissen Stoffen als Lösungsmittel eine ganz besondere Rolle, und wenn die unter 1. aufgeführten Stoffe nach ihrem Verhalten bei der Verteilung als solche unverändert im Wasser gelöst sind, so sind die Körper unter 2., bei denen sich mit steigender Temperatur die Verteilung zu Ungunsten des Wassers verschiebt, schon deshalb, weil ihr Zustand in der wässerigen Schicht veränderlich ist, in einem besonderen, von dem der Körper sub 1 verschiedenen Zustande vorhanden; sie sind ferner bei tiefer Temperatur in diesem besonderen Zustand vorhanden und gehen mit steigender Temperatur in einen anderen, den normalen Zustand über, in welchem die Körper der ersten Klasse bei jeder Temperatur vorhanden sind.

In konkreter Weise, gewissermassen vom Physikalischen ins Chemische übersetzt, heisst dies aber folgendes: Entsprechend der spezifischen Wirkung des Wassers als Lösungsmittel hat dasselbe zu bestimmten Stoffen eine bestimmte chemische Verwandtschaft, es bildet mit anderen Worten mit den sub 2 beschriebenen Körpern Hydrate, d. h., allgemein gesprochen, Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel Wasser nach unbestimmten oder doch vorläufig noch nicht bestimmbaren Verhältnissen. Die Veränderlichkeit von k mit der Temperatur bedeutet danach, dass diese Hydratbildung beim Gefrierpunkt des Wassers am grössten ist, und dass sie beim Siedepunkt des Wassers fast verschwindet.

Es sei schliesslich noch betont, dass es sich bei solchen Hydraten

nicht um Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen zu handeln braucht, und dass die Annahme von Hydraten nach unbestimmten Verhältnissen durchaus nicht im Widerspruch steht mit der modernen Theorie der Lösungen[1]), wie sich denn auch die anfangs bekämpfte Annahme immer mehr Bahn bricht, dass der dissociierenden Wirkung des Wassers die hydratisierende vorangeht, und dass gerade dadurch die hervorragend dissociierende Kraft des Wassers bedingt sei.

Die Annahme einer spezifischen, chemischen Wirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff, also die Existenz von Hydraten, bezw. Alkoholaten, Ätheraten, Glycerinaten u. s. w., erhält aber noch eine gewichtige Stütze durch Verknüpfung mit einer anderen sehr bekannten Erscheinung; sie erklärt die viel behandelte verschiedene Farbe des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln. Der Teilungskoëffizient des Jods zwischen seiner braunen Glycerinlösung [Wasser eignet sich wegen des geringen Lösungsvermögens für Jod nicht zu diesen Versuchen] und seiner violetten Chloroformlösung wird von der Temperatur mit derselben Gesetzmässigkeit beeinflusst, wie der Teilungskoëffizient der unter 2. behandelten Körper; es wird also in der violetten Chloroformlösung das Jod als solches, in der braunen Glycerinlösung das Jod in Verbindung mit dem Lösungsmittel gelöst sein, oder genauer: es wird in der braunen Glycerinlösung des Jods ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht von gebundenem Jod (Jodglycerinat) und freiem, unverbundenem Jod bestehen, welch letzteres mit steigender Temperatur immer mehr auf Kosten des Jodglycerinats zunimmt. Ferner wird im Gegensatz hierzu die Verteilung des Jods zwischen seiner braunen Glycerin- und seiner ebenfalls braunen Ätherlösung nur unerheblich von der Temperatur beeinflusst; zwischen zwei braunen Jodlösungen besteht also ein annähernd konstantes Teilungsverhältnis, während der Teilungskoëffizient einer violetten und einer braunen Lösung stark von der Temperatur beeinflusst wird. Diese Versuche stehen also in bester Harmonie mit der Annahme, dass die braunen Jodlösungen Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel von hydratähnlichem Charakter enthalten, während in den violetten Lösungen des Jods Jod als solches gelöst ist, eine Annahme, zu der schon Beckmann und Stock[2]) gelegentlich ihrer Versuche über das Molekulargewicht des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln geführt wurden, und die auch neuerdings von Abegg[3]) wieder betont worden ist.

---

[1]) Vgl. auch Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 107 (1895).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 677 (1901).

Gegenüber den ziemlich zahlreichen Körpern mit negativem Temperaturkoëffizienten der Verteilung stehen einige wenige Körper mit positivem Temperaturkoëffizienten, bei denen also mit zunehmender Temperatur die Menge des im Wasser gelösten Anteils zunimmt; dieser Fall gilt bisher nur für das Eisenrhodanid und das Chromrhodanid, bezw. für deren Verteilung zwischen Wasser und Äther. Die Änderung des Teilungskoëffizienten wird hier durch eine Änderung des Zustandes der ätherischen Lösung, und zwar durch Zerstörung der in derselben enthaltenen Verbindungen der Rhodanide mit dem Äther durch Temperaturerhöhung bedingt sein, wie im experimentellen Teil eingehend erklärt werden wird.

Die mit der Temperatur abnorm abnehmende Lösungstendenz gewisser Stoffe gegenüber Wasser durch die Zustandsänderung des Lösungsmittels also dadurch zu erklären, dass das Wasser mit steigender Temperatur allmählich aus dem dimolekularen Zustand in den monomolekularen übergeht, und dass H_2O ein schlechteres Lösungsmittel wäre als H_4O_2, ist darum kaum angängig, weil ja die meisten Stoffe keine abnehmende Lösungstendenz gegenüber Wasser zeigen. Denn damit bliebe unerklärt, warum diese Zustandsänderung des Wassers nur auf einige, nicht aber auf alle Stoffe gleichartig einwirkt. Direkt gegen diese Erklärung spricht aber die Thatsache, dass ähnliche Erscheinungen bisweilen auch bei konstanter Temperatur, also konstantem Zustande des Wassers, aber bei wechselnder Menge desselben auftreten. D. i. es zeigt sich auch ein

B. Einfluss der Konzentration. In der wässerigen Lösung eines Stoffes mit abnormem Teilungskoëffizienten, in der also eine spezifische Wirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff, also chemisch gesprochen eine Hydratisierung anzunehmen ist, dürfte ein ganz ähnlicher Zustand bestehen, wie in der wässerigen Lösung eines dissociierbaren Stoffes: genau wie in letzterem Falle ein von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht zwischen undissociiertem und dissociiertem Anteil besteht, so wird in solchen Lösungen, in denen das Wasser eine spezifische hydratisierende Wirkung ausübt, ein ähnliches Gleichgewicht zwischen hydratisiertem und nicht hydratisiertem Stoff, — oder vielleicht richtiger: eine Stufenleiter aller Glieder vom nicht hydratisierten Zustand bis zum höchst hydratisierten bestehen.

Derartige Betrachtungen werden durch das Verhalten mancher derartiger Lösungen von verschiedener Konzentration bei der Verteilung gestützt. Denn während die meisten Stoffe bekanntlich nicht nur einen von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration unabhängigen, konstanten Teilungskoëffizienten besitzen, ändert sich der letztere, wie oben

bereits bemerkt, bei gewissen Stoffen in gelöstem Zustande nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Konzentration; solche Stoffe besitzen also eigentlich überhaupt keinen Verteilungskoëffizienten. Derartige Verhältnisse finden sich bei den Lösungen der Aminbasen und bei denen des Jods[1]), und zwar so, dass bei zunehmender Verdünnung der im Wasser bleibende Anteil immer mehr wächst. Auch hier lässt sich diese Abnormität als eine spezifische Eigenschaft der wässerigen Schicht nachweisen, denn sie tritt nur dann auf, wenn die eine der beiden Flüssigkeiten Wasser ist. Diese Erscheinungen lassen sich, wie in dem betreffenden Abschnitt (S. 722) gezeigt werden wird, nur durch die Annahme einfach erklären, dass in der wässerigen Schicht bei mässiger Verdünnung noch gewisse Mengen des gelösten Stoffes in nicht hydratisiertem Zustande existieren, die sich mit zunehmender Menge des Wassers allmählich hydratisieren, dadurch nicht mehr in das indifferente Lösungsmittel übergehen können und so den im Wasser bleibenden Anteil vergrössern.

Man kann das Resultat unserer Versuche kurz folgendermassen ausdrücken:

Der Verteilungssatz ist für manche Stoffe nicht gültig; die Verteilung ist alsdann (z. B. beim Jod) von der Temperatur und von der Konzentration abhängig; oder: es giebt gewisse Stoffe, bezw. Systeme ohne jeden Verteilungskoëffizienten. Diese Abnormität tritt aber nur dann auf, wenn das eine Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus ist; sie steht ferner, wenn sich der verteilte Stoff in den beiden Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe löst, z. B. Jod und Eisenrhodanid, mit der Farbe dieser Lösungen in Zusammenhang. Es ist also eine spezifische Wirkung des Wassers auf derartige in Wasser gelöste Stoffe anzunehmen, die sich ähnlich der dissociierenden Wirkung des Wassers auf Elektrolyte äussert, und am einfachsten und anschaulichsten durch die Annahme einer Hydratbildung von noch unbestimmten oder wenigstens vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen zu erklären ist, wie denn manche derartige Stoffe im festen Zustande Hydrate nach bestimmten Verhältnissen bilden. Dieser Hydratisierungszustand scheint denselben Gesetzen zu folgen, wie die Dissociation der Elektrolyte: er nimmt mit steigender Menge des Wasser zu und mit steigender Temperatur ab, ähnlich wie die festen Hydrate mit steigender Temperatur

[1]) Für das Jod beobachtete schon Jakowkin (Diese Zeitschr. **18**, 585. 1895), dass der Teilungskoëffizient desselben zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff von der Konzentration abhängig ist; doch sind die Schlüsse, die er aus dieser Erscheinung zog, nicht mehr aufrecht zu erhalten (siehe: Experimenteller Teil Seite 729).

zerfallen. Dass er gewissermassen als eine Vorstufe zur elektrolytischen Dissociation zu betrachten ist, wird durch eine demnächst folgende Mitteilung von A. Hantzsch wahrscheinlich gemacht werden.

C. Der Einfluss eines zweites Stoffes auf den Teilungskoëffizienten ist je nach der chemischen Natur dieses Körpers sehr verschieden. Hantzsch und Sebaldt[1]) haben bekanntlich konstatiert, dass das Piperidin, bezw. Amine durch Natron fast vollständig aus der wässerigen Lösung in das nicht wässerige Lösungsmittel verdrängt werden, während die salzsauren Salze entgegen der Erwartung und in scheinbarem Widerspruch mit der Dissociationstheorie keinen Einfluss auf die Verteilung ausüben. Ähnliches fand später W. Gaus[2]) beim Ammoniak; er erklärt die Tensionszunahme der wässerigen Ammoniaklösung bei Anwesenheit von Natron durch eine geringere Lösungstendenz der verdünnten Natronlauge für Ammoniak.

Da diese spezifische Zurückdrängung von Ammoniakbasen durch Natron aus der wässerigen Schicht als eine spezifische Wirkung der Hydroxylionen aufzufassen ist, so wurde deshalb auch untersucht, ob starke Säuren, also Wasserstoffionen, entsprechend wirken, und zwar nicht nur auf indifferente Stoffe, sondern auch auf Stoffe mit abnormen Verteilungskoëffizienten, und endlich auch auf mittelstarke Säuren. In allen Fällen blieb aber eine solche Wirkung, d. i. ein stärkeres Verdrängen des gelösten Stoffes aus der wässerigen Schicht in die nicht wässerige, aus, wobei natürlich für Elektrolyte deren Veränderung durch den Dissociationsrückgang zu berücksichtigen und auszuschalten ist.

Die ursprüngliche Vermutung, dass die OH-Ionen der Alkalien eine spezifische zerstörende Wirkung auf die in der wässerigen Lösung anzunehmenden Hydrate der Aminbasen ausüben und aus diesem Grunde im Gegensatz zu den salzsauren Salzen die Base aus der Wasserschicht verdrängen, ist also nicht gerade wahrscheinlich, da dann doch wohl H-Ionen ähnlich auf derartige Hydrate wirken sollten. Es ist deshalb die sonderbare Thatsache, dass wässerige Aminlösungen ($NR_3 + n\, H_2O$) ausschliesslich durch OH-Ionen des Alkali, nicht aber durch die Ionen des gleichen Amins (R_3NH) (durch Einführung der betreffenden Salze R_3NHCl) verändert werden, als eine ganz spezielle Reaktion wohl so zu erklären, dass man unter Modifikation der ursprünglichen Annahme von A. Hantzsch annimmt:

In der wässerigen Lösung von Ammoniak und Aminen sind von den möglichen Phasen:

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 270 (1899).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

	Amin-	Ammoniumhydrat	
1. R_3N	2. $R_3N \cdot n\,H_2O$	3. $R_3N{<}^{H}_{OH}$	4. $R_3NH + OH$
frei	Hydrat	undissociiert	dissociiert

nicht nur die Zustände 1., 2. und 4., sondern auch der Zustand 3., also undissociiertes Ammoniumhydrat in nachweisbarer Menge vorhanden. Denn nur unter dieser Annahme lässt sich erklären, dass gerade Lösungen organischer Basen, auch wenn sie nicht oder kaum mehr dissociiert sind, im Gegensatz zu anderen „Hydraten" gegenüber starken Basen empfindlich sind. Diese spezifische Wirkung der OH-Ionen wird sich danach auf einen nur in wässerigen Aminlösungen existierenden Körper, d. i. auf das undissociierte Ammoniumhydrat erstrecken, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Alkalien die Aminbasen deshalb aus der wässerigen Schicht verdrängen, weil sie das undissociierte Ammoniumhydrat, das natürlich wie die Alkalihydrate in indifferenten Flüssigkeiten unlöslich sein wird, in Wasser und das Amin spalten, und damit, durch Vergrösserung der Menge des in dem nicht wässerigen Lösungsmittel löslichen Stoffes, das Verteilungsverhältnis zu Ungunsten des Wassers verschieben.

Experimenteller Teil.

Der exakten Bestimmung des Teilungskoëffizienten bei leicht flüchtigen Substanzen wie den Aminen bereitet die grosse Flüchtigkeit dieser Stoffe einige Schwierigkeiten. Die Verdunstung der gelösten Substanz muss auf alle Fälle vermieden werden; denn selbst wenn man annehmen wollte, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdunstung des Amins aus beiden Lösungsmitteln gleich stark wäre, so werden doch durch die Verdunstung die Lösungen verdünnter; da nun, wie später gezeigt werden wird, eine Zunahme der Verdünnung auch eine Zunahme des Teilungskoëffizienten bedingt, so können die Bestimmungen ungenau werden; unter Umständen kann sogar eine solche scheinbare Zunahme von k durch Verdunstungsfehler eine Abnahme von k durch Temperatursteigerung kompensieren und dadurch den Teilungskoëffizienten fälschlich konstant erscheinen lassen [1]).

Diese Verdunstungsfehler werden durch folgende Versuchsanordnung fast völlig vermieden: Ein kleiner Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt wird mit der wässerigen Lösung von bekanntem Gehalt des zu

[1]) In diesem Umstand dürfte der Grund zu suchen sein, weshalb Hantzsch und Sebaldt den Teilungskoëffizienten des Trimethylamins schon von etwa 60° konstant fanden, während derselbe auch von da doch noch langsam abnimmt.

verteilenden Stoffes und mit einer gemessenen Menge des zweiten Lösungsmittels beschickt und sofort fest verschlossen; bei Temperaturen von 50° an muss der Stopfen mit Draht festgebunden werden, da er sonst leicht herausgeschleudert wird. Alsdann wird der Trichter in einem Wasserbade auf die gewünschte Temperatur erhitzt, 10 Sekunden zur Herstellung des Gleichgewichts kräftig geschüttelt und in ein Bad von konstanter Temperatur so lange eingetaucht, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, was natürlich je nach der Temperatur und der Natur der beiden Flüssigkeiten verschieden lange dauert. Hierauf wird der Scheidetrichter schnell mit Hilfe eines Gummistopfens luftdicht auf den einen Tubus einer zweifach tubulierten Flasche gesetzt, welche ein bestimmtes Volum titrierter Säure enthält, und welche durch ein Hahnrohr am zweiten Tubus in 1—2 Sekunden genügend evakuiert werden kann. Nachdem dies geschehen und der zum Vakuum führende Hahn wieder geschlossen ist, wird der Hahn des Scheidetrichters geöffnet und die untere Schicht der Aminlösung in die in der Flasche enthaltene überschüssige Säure abgezogen. Hierauf wird — meist in beiden Lösungsmitteln — die Menge des Amins durch Titration bestimmt. Auf diese Weise gelingt es, sogar bei dem sehr flüchtigen Trimethylamin die Verdunstung selbst bis zu 90° fast vollständig zu verhüten.

Bei der Trennung der Schichten ist möglichst schnell zu verfahren, damit sich währenddessen die Temperatur möglichst wenig ändert. Die Hauptmenge der unteren Schicht wurde deshalb möglichst rasch entfernt und die geringe Menge der an den Trichterwandungen haftenden Tröpfchen durch Umschwenken vereinigt und ebenfalls abgezogen. Die Temperatur sinkt während dieser Operation ein wenig, doch wird diese nachträgliche Temperaturänderung das einmal hergestellte Gleichgewicht in den bereits scharf getrennten Schichten kaum stören. Alle im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse wurden nach dieser Methode erhalten; bei nicht flüchtigen Substanzen konnte natürlich von der Anwendung des Vakuums abgesehen werden. Je zwei auf diese Weise ausgeführte Versuchsreihen stimmten recht gut überein; die im folgenden gegebenen Zahlen sind das Mittel aus je zwei getrennt ausgeführten Versuchsreihen.

Zur Berechnung der Versuchsergebnisse ist Folgendes zu bemerken. Während Nernst als Konzentrationen c_1 und c_2 angiebt, wieviel Gramm der Substanz in jedem der beiden Lösungsmittel enthalten ist, und Hantzsch und Sebaldt mit c_1 und c_2 die in der angewendeten Menge Lösungsmittel enthaltenen g-Mol bezeichnen, schien

es zweckmässiger, mit c_1 und c_2 die in einem Liter der betreffenden Lösung enthaltenen g-Mol des gelösten Stoffes zu bezeichnen. Es bedeutet also im folgenden stets:

c_1 die Anzahl der g-Mol in 1 Liter der wässerigen Lösung nach der Verteilung;

c_2 die Anzahl der g-Mol in 1 Liter des zweiten Lösungsmittels nach der Verteilung;

k den Teilungskoëffizienten $\frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$;

x den Dissociationsgrad in der wässerigen Schicht nach der Verteilung;

t die Versuchstemperatur;

v die Anzahl Liter der ursprünglichen Lösung, in der ein g-Mol der Substanz gelöst war;

$\frac{\Delta k}{\Delta t}\,\%$ den Temperaturkoëffizienten, d. i. die Änderung des Teilungskoëffizienten für 1^0 Temperaturänderung ausgedrückt in Prozenten der beobachteten Gesamtdifferenz (z. B. $k_0 - k_{100}$).

Aus $\frac{\Delta k}{\Delta t}\,\%$ erkennt man sehr gut die Art des Temperatureinflusses bei verschiedenen Substanzen, indem sich auch bei verschieden grosser Gesamtdifferenz ein gleichartiger Temperatureinfluss durch mehr oder weniger gleichmässige Abnahme dieser Grössen bemerkbar macht. Die Grösse $\frac{\Delta c_1}{\Delta t}$, welche Hantzsch und Sebaldt benutzten, ist zum Vergleich des Temperatureinflusses auf zwei verschiedene gelöste Stoffe weniger geeignet, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Sinkt z. B. bei einer Substanz A c_1 innerhalb 10 Grad von $90\,\%$ auf $80\,\%$, so ist:

$$\left.\begin{array}{l} c_1 \text{ bei } 10^0 = 90\,\%,\ c_2 = 10\,\%,\ \text{also } k = \frac{90}{10} = 9 \\ c_1 \ \text{,,}\ \ 20^0 = 80\,\%,\ c_2 = 20\,\%,\ \ \text{,,}\ \ k = \frac{80}{20} = 4 \end{array}\right\} \frac{\Delta k}{\Delta t} = \frac{5}{10} = 0.5.$$

Es ist also $\frac{\Delta k}{\Delta t} = 0.5$ und $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$.

Bei einer anderen Substanz b sinke nun c_1 innerhalb 10^0 ebenfalls um $10\,\%$, aber dieses Mal von $20\,\%$ auf $10\,\%$; dann ist natürlich wieder $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$, $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ aber gleich 0.014, denn:

$$\left.\begin{array}{l} c_1 \text{ bei } 10^0 = 20\,\%,\ c_2 = 80\,\%;\ k = \frac{20}{80} = 0.25 \\ c_1 \ \text{,,}\ \ 20^0 = 10\,\%,\ c_2 = 90\,\%;\ k = \frac{10}{90} = 0.11 \end{array}\right\} \frac{\Delta k}{\Delta t} = \frac{0.14}{10} = 0.014.$$

Während also in beiden Fällen $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$ ist, differiert $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ sehr erheblich.

1. Körper mit konstantem Teilungskoëffizienten.

Bei den folgenden, möglichst heterogenen Körperklassen entnommenen Substanzen ändert sich der Teilungskoëffizient, gemäss dem Verteilungssatz, wenig oder garnicht mit der Temperatur. Absolute Konstanz ist freilich nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, da bekanntlich eine gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel vorhanden und dieselbe mit der Temperatur veränderlich ist; k ist aber durchweg fast konstant. Diese Körper sind also nach den vorhergehenden Entwickelungen nicht nur in dem indifferenten Lösungsmittel, sondern auch im Wasser als solche gelöst.

Quecksilberchlorid.

Da genaue massanalytische Methoden zur Quecksilberbestimmung nicht bekannt sind, wurde das Quecksilber in der Wasserschicht als Sulfid gewichtsanalytisch bestimmt — die von Hantzsch und Sebaldt angegebene Titrationsmethode versagte bei grösseren Verdünnungen —; c_2 wurde in allen Fällen aus der Differenz berechnet. k ist von der Temperatur innerhalb weiter Grenzen nahezu unabhängig.

Tabelle 1.

Wasser ← Quecksilberchlorid → Toluol. $v = 16$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0578	0·0047	0·0625	92·5	7·5	12·35
10	0·0575	0·0050	„	92·05	7·95	11·60
20	0·0576	0·0050	„	91·96	8·04	11·40
30	0·0574	0·0051	„	91·78	8·22	11·20
50	0·0573	0·0052	„	91·75	8·25	11·25

Mittel: $k = 11·20$.

Blausäure.

Entgegen den Versuchen von Sebaldt erwies sich auch der Teilungskoëffizient der Blausäure zwischen Wasser und Benzol von der Temperatur unabhängig.

Tabelle 2.

Wasser ← Blausäure → Benzol. $v = 13·8$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Benzol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
7	0·0574	0·0148	0·0722	79·5	20·5	3·88
20	0·0572	0·0154	0·0726	78·8	21·2	3·72

Die Blausäure wurde nach der Neutralisation mit Natron mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat und Kochsalz als Indikator titriert.

Äthylencyanid.

Mangels einer guten analytischen Methode wurde der in das Chloroform übergegangene Anteil (c_2) durch Eindampfen der Lösung und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bestimmt; der im Wasser gelöste Anteil (c_1) wurde aus der Differenz bestimmt, was nach Vorversuchen genügend genau ist.

k ist auch hier fast konstant.

Tabelle 3.

Wasser ← Äthylencyanid → Chloroform. $v = 8$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Chloroform	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0786	0·0464	0·125	62·88	37·12	1·69
10	0·0787	0·0463	„	63·00	37·00	1·70
20	0·0791	0·0459	„	63·12	36·88	1·72

Mittel: $k = 1·7$

Aceton.

Das Aceton wurde nach der Methode von Messinger[1]) in beiden Schichten bestimmt, die ohne Benutzung des Vakuumapparates getrennt worden waren; geringe Verdunstung konnte nicht verhindert werden, weshalb die k-Werte etwas schwanken.

Tabelle 4.

Wasser ← Aceton → Toluol. $v = 18·5$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0363	0·0173	0·0537	67·7	32·3	2·09
10	0·0345	0·0165	0·0512	67·7	32·3	2·10
20	0·0338	0·0165	0·0503	67·2	32·8	2·05
30	0·0322	0·0165	0·0487	66·1	33·9	1·95

Mittel $k = 2·05$

Formaldehyd.

Die Bestimmung des Formaldehyds geschah in beiden Schichten nach der Methode von Romijn[2]) durch Titration mit Jod und Thiosulfat.

Tabelle 5.

Wasser ← Formaldehyd → Äther. $v = 15·5$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0577	0·0068	0·0645	89·5	10·5	8·5
10	0·0582	0·0063	0·0645	90·2	9·8	9·23
20	0·0582	0·0063	0·0645	90·2	9·8	9·23

Mittel: $k = 9·0$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3366 (1888).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 18 (1897).

Chloralhydrat.

Quantitative Bestimmung in beiden Schichten nach der Methode von Victor Meyer[1]).

Tabelle 6a.

Wasser ⟵ Chloralhydrat ⟶ Äther. $v = 1{\cdot}06$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·178	0·764	0·942	18·9	81·1	0·233
10	0·178	0·764	0·942	18·9	81·1	0·233
20	0·180	0·766	0·946	19·0	81·0	0·235
30	0·180	0·766	0·944	19·1	80·9	0·236

Tabelle 6b.

Wasser ⟵ Chloralhydrat ⟶ Toluol.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·820	0·011	0·831	98·6	1·33	74·5
10	0·710	0·011	0·721	98·6	1·4	64·5
20	0·870	0·015	0·885	98·3	1·7	58·0

Zwischen Wasser und Äther ist k beim Chloralhydrat also vorzüglich konstant, zwischen Wasser und Toluol allerdings weit weniger; doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass das Teilungsverhältnis sehr ungünstig, der Teilungskoëffizient also gegen kleine Versuchsfehler sehr empfindlich ist. Betrachtet man die in beiden Schichten enthaltenen Mengen Chloral, so ändern sich dieselben zwischen 0 und 20° nur um 0·3%, so dass die Verteilung auch hier von der Temperatur fast unabhängig erscheint. In Äther wie in Toluol ist Chloralhydrat als solches löslich[2]), denn eine solche Lösung färbt eine wässerige Lösung von fuchsinschwefliger Säure beim Schütteln nur ganz wenig, während eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Toluol die Lösung von fuchsinschwefliger Säure stark rot färbt; aus der wässerigen Lösung von Chloralhydrat geht also beim Schütteln mit Äther oder Toluol das Chloralhydrat als solches in diese Lösungsmittel über.

2. Körper mit veränderlichem Teilungskoëffizienten.

A. Einfluss der Temperatur.

Hantzsch und Sebaldt haben schon folgendes konstatiert: Das Teilungsverhältnis von Ammoniak zwischen Wasser und Luft ist so un-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 600 (1873).

[2]) Vgl. auch Rudolphi, Diese Zeitschr. **37**, 446 (1901).

günstig, dass sich eine Änderung desselben mit der Konzentration nicht sicher ermitteln liess. Dagegen wird das System Wasser ← Ammoniak → Chloroform durch Änderung der Konzentration nicht merklich, wohl aber durch Änderung der Temperatur stark beeinflusst. Ähnliches wurde beim Trimethylamin und Triäthylamin gefunden, doch waren diese Versuche, namentlich bei höheren Temperaturen, durch Verdunstungsfehler beeinflusst; deshalb wurde mit dem oben beschriebenen, verbesserten Apparat die Verteilung einiger Amine namentlich bei hoher Temperatur nochmals genau untersucht.

Trimethylamin.

Bei der Bestimmung des Temperaturkoëffizienten wurde für alle Versuche ein und dieselbe, reine Trimethylaminlösung — ca. v 14 — benutzt. Zu jedem Versuch wurden 25 ccm Lösung und 25 ccm Toluol angewendet; beide Schichten wurden mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Sodalösung titriert, und zwar stets in ihrer Gesamtheit. Indikator: Methylorange; Umschlag scharf. Die Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt; bei der Berechnung von k wurde der dissociierte Anteil aus den Tabellen von Bredig ermittelt und abgezogen.

Tabelle 7.

Wasser ← Trimethylamin → Toluol. $v = 14$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0629	0·0084	0·0713	3·31	88·2	11·8	7·24	4·3
10	0·0582	0·0130	0·0712	3·45	81·7	18·3	4·32	2·3
20	0·0535	0·0187	0·0722	3·60	74·1	25·9	2·76	1·3
30	0·0477	0·0238	0·0715	3·80	66·7	33·3	1·93	0·9
40	0·0417	0·0300	0·0717	4·10	58·0	41·9	1·33	0·7
50	0·0360	0·0350	0·0710	4·40	50·7	49·3	0·983	0·3
60	0·0322	0·0386	0·0708	4·70	45·5	54·5	0·795	0·3
70	0·0270	0·0431	0·0701	5·10	38·5	61·5	0·595	0·16
80	0·0233	0·0454	0·0687	5·45	33·9	66·1	0·485	0·05
90	0·0225	0·0474	0·0699	5·55	32·2	67·8	0·448	
100							[0·420 extrapoliert]	

Aus dieser Tabelle ergiebt sich folgendes: mit steigender Temperatur nimmt k sehr stark ab; die Abnahme wird für je 1° Temperaturerhöhung regelmässig kleiner, bis sie etwa zwischen 90 und 100° annähernd gleich Null wird. Zwar konnte der Wert für 100° nicht experimentell ermittelt werden, wohl aber bei der geringen Abnahme zwischen 70—90° ohne erheblichen Fehler graphisch extrapoliert werden. k wird also nicht nach Sebaldts Versuchen bei etwa 60° konstant[1]),

[1]) Loc. cit. Seite 280.

sondern nimmt, obgleich nur noch wenig, bis zu 100° ab; diese neu ermittelten Werte sind sicher die genaueren, erstens weil bei diesen Versuchen die Verdunstungsfehler fast ganz vermieden wurden, wie sich aus der guten Übereinstimmung von $c_1 + c_2$ (Spalte 4 der Tabelle) ergiebt, und zweitens weil auch bei den übrigen Aminen k bis zu 100° regelmässig abnimmt.

Triäthylamin.

Die Versuche wurden genau wie beim Trimethylamin ausgeführt und ergaben folgendes (siehe Tabelle Seite 721).

Das Resultat ist das erwartete; k nimmt mit steigender Temperatur in derselben Weise ab wie beim Trimethylamin.

Tabelle 8.

Wasser ← Triäthylamin → Toluol. $v = 16$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0.0203	0.0429	0.0632	15.6	32.1	67.9	0.395	4.9
10	0.0141	0.0492	0.0633	19.3	22.3	77.7	0.231	1.8
20	0.0113	0.0520	0.0632	21.3	17.9	82.1	0.171	1.4
30	0.0087	0.0533	0.0630	23.8	14.1	85.9	0.122	0.5
40	0.0078	0.0551	0.0629	24.4	12.5	87.5	0.107	0.5
50	0.0069	0.0560	0.0629	26.3	11.0	89.0	0.092	0.4
60	0.0064	0.0562	0.0626	27.1	10.4	89.6	0.086	0.2
70	0.0058	0.0567	0.0626	28.2	9.4	90.6	0.074	0.2
90	0.0050	0.0575	0.0625	30.1	8.0	92.0	0.061	
100							[0.057 extrapoliert]	

Pyridin.

Verwendet wurde reine Pyridinlösung, hergestellt aus dem reinen Quecksilbersalz durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation der erhaltenen wässerigen Lösung. Die Titration mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Soda und Methylorange als Indikator ist genügend scharf, wenn man immer auf denselben Farbton titriert.

k nimmt auch hier wieder in ähnlicher Weise ab (Seite 721).

1, 3, 5-Trimethylpyridin (Collidin)

nach derselben Methode untersucht, ergab, dass k wiederum mit steigender Temperatur abnimmt, doch ist die Differenz für 1° durchschnittlich bedeutend geringer, wie bei den übrigen Aminen (Seite 721).

Tabelle 9.

Wasser ← Pyridin → Toluol. $v = 28{\cdot}6$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0168	0·0201	0·0370	45·5	54·5	0·840	3·9
10	0·0135	0·0215	0·0349	38·6	61·4	0·627	1·6
20	0·0111	0·0228	0·0348	34·6	65·4	0·529	1·1
30	0·0108	0·0234	0·0341	31·5	68·5	0·461	0·8
40	0·0101	0·0245	0·0345	29·1	70·9	0·411	0·5
50	0·0096	0·0252	0·0347	27·4	72·6	0·380	0·45
60	0·0091	0·0257	0·0347	26·0	74·0	0·353	0·48
70	0·0085	0·0263	0·0348	24·4	75·6	0·324	0·14
90	0·0082	0·0266	0·0348	23·6	76·4	0·307	
100						[0·300 extrapoliert]	

Tabelle 10.

Wasser ← Collidin → Toluol. $v = 16{\cdot}3$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0035	0·0580	0·0615	5·7	94·3	0·0603	4·2
10	0·0026	0·0587	0·0613	4·2	95·8	0·0443	2·2
20	0·0022	0·0588	0·0610	3·6	96·4	0·0374	1·2
30	0·0020	0·0594	0·0614	3·3	96·7	0·0337	0·7
50	0·0017	0·0596	0·0613	2·8	97·2	0·0285	0·44
70	0·0015	0·0597	0·0612	2·5	97·5	0·0251	0·40
90	0·0013	0·0598	0·0611	2·2	97·8	0·0218	

Diskussion der Versuchsergebnisse bei den Aminen.

Bei allen untersuchten Aminen zeigt sich übereinstimmend eine entschiedene Abnahme des Teilungskoëffizienten mit steigender Temperatur; diese Abnahme ist sehr erheblich beim Trimethylamin, weniger stark beim Triäthylamin und Pyridin und nur gering beim Collidin. Von 0—90° beträgt nämlich die Abnahme des Amins in der wässerigen Schicht:

für Trimethylamin	56 %	der Gesamtmenge
„ Triäthylamin	24·1%	„ „
„ Pyridin	21·9%	„ „
„ Collidin	3·5%	„ „ .

Die Abnahme des Teilungskoëffizienten mit steigender Temperatur, bezw. die abnehmende Menge des in Wasser gelösten Anteiles kann unmöglich durch Änderung des Dissociationsgrades verursacht sein, da derselbe sich nach Hantzsch und Graul[1]) bei Aminen nur wenig

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 296 (1899).

ändert und beim Pyridin bekanntlich fast gleich Null ist. Die Ursache muss also auf einer Veränderung des Zustandes mindestens in einem der beiden Lösungsmittel beruhen. Um die Frage zu entscheiden, in welchem der beiden Lösungsmittel diese Veränderung vor sich geht, wurde der Einfluss der Temperatur auf das System Wasser ← Trimethylamin → Äther in der üblichen Weise untersucht.

Tabelle 11.

Wasser ← Trimethylamin → Äther.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
0	0·0539	0·0082	0·0621	3·6	86·8	13·2	6·33
10	0·0498	0·0124	0·0622	3·8	80·0	20·0	3·86
20	0·0444	0·0178	0·0622	3·95	71·4	28·6	2·40
30	0·0394	0·0228	0·0622	4·25	63·3	36·7	1·66

Die k-Werte nehmen in derselben Weise ab, wie bei dem System Wasser ← Trimethylamin → Toluol (vergl. Tabelle 7); es ist also ohne Einfluss, ob das Toluol durch Äther ersetzt wird; danach wird die Änderung des Teilungskoëffizienten durch eine Zustandsänderung in der wässerigen Lösung veranlasst werden.

Dass die Temperatur auf die Verteilung aller Amine stets in demselben Sinne einwirkt, sieht man schon aus einem Vergleich der in den Tabellen aufgeführten Temperaturkoëffizienten $\frac{\Delta k}{\Delta t}\,\%$, noch besser aber aus den folgenden graphischen Darstellungen. Als Abscissen des Koordinatensystems sind die Versuchstemperaturen aufgetragen, als Ordinaten die gefundenen k-Werte; die Schnittpunkte sind durch eine Kurve verbunden. Das Längenverhältnis $t:k$ musste für die einzelnen Amine verschieden gewählt werden — es ist bei den betreffenden Figuren angegeben —, doch hat dies natürlich auf die Art der Kurve keinen Einfluss.

Die so erhaltenen Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt; ihre grosse Ähnlichkeit fällt sofort in die Augen. Figur 2 zeigt besonders deutlich das gleiche Verhalten der Systeme Wasser ← Trimethylamin → Toluol und Wasser ← Trimethylamin → Äther; die Kurve des letzteren Systems nähert sich bei 30°, also nahe dem Siedepunkte des Äthers, durchaus noch nicht einem Grenzwert, vielmehr lässt sich aus dem parallelen Verlauf mit der Kurve des ersten Systems vermuten, dass auch für das System Wasser ← Trimethylamin → Äther k erst bei 100° annähernd konstant werden würde.

Die Abnahme der Lösungstendenz des Wassers für Amine mit

steigender Temperatur auf einen Zerfall von Doppelmolekülen in der Wasserschicht zurückzuführen, ist wegen kryoskopischer Versuche von Paternò[1]), Burch und Marsh[2]), Bruni[3]), Hantzsch und Sebaldt[4])

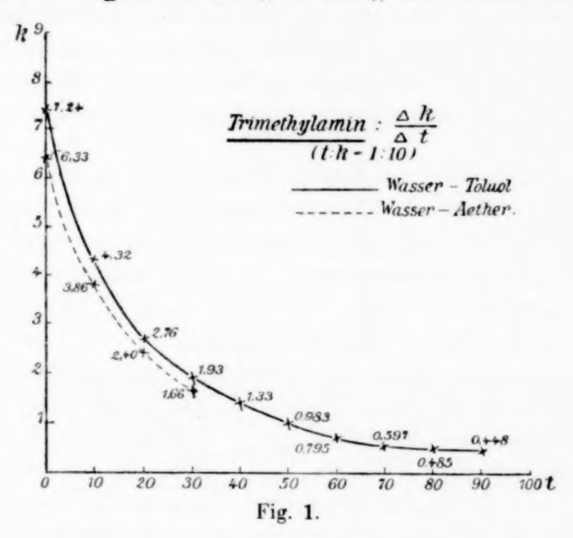


Fig. 1.

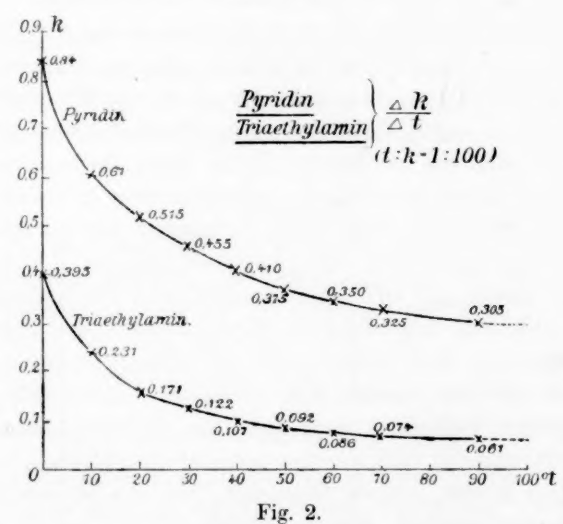


Fig. 2.

nicht möglich, da danach höchstens geringe Mengen von Doppelmolekülen in Aminlösungen bei den gewählten geringen Konzentrationen

[1]) Gazz. chim. ital. **19**, **664** (1889).
[2]) Journ. of Chem. Soc. **1889**, **56**.
[3]) Gazz. chim. ital. **28**, 259 (1898),
[4]) Diese Zeitschr. **30**, **278** (1899).

enthalten sind. Man hat also eine spezifische Wirkung zwischen Wasser und Amin, also die Bildung von Hydraten in dem im allgemeinen Teil erörterten Sinne anzunehmen, d. i. von lockeren Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen, die, an sich in dem nicht wässerigen Lösungsmittel unlöslich, in wässeriger Lösung mit zunehmender Temperatur zerfallen und beim Zerfall durch Vermehrung der Menge des freien Amins auch den in dem zweiten Lösungsmittel löslichen Anteil vermehren.

Bei dem Punkt, bei welchem k nahezu konstant wird, ist also die Phase, welche vorher die Abnahme bedingte, nahezu verschwunden. Alle oben angeführten und später folgenden Versuche zeigen nun, dass dieser Punkt übereinstimmend etwa bei 100° erreicht wird. Dadurch gewinnt die spezielle Annahme, dass diese Phase in Wirklichkeit eine Hydratbildung ist, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Bei allen Aminen wirkt die Temperatur zwar qualitativ in demselben Sinne, quantitativ aber verschieden, was durch mehr oder weniger grosse Neigung zur Hydratbildung zu erklären ist.

Äthylendiamin und Hydrazin lassen sich aus wässeriger Lösung durch Äther nur in Spuren extrahieren — gestatten also weder den Teilungs-, noch den Temperaturkoëffizienten zu bestimmen —, was wohl darin seinen Grund hat, dass bei diesen Substanzen die Neigung zur Hydratbildung sehr gross ist; damit stimmt sehr gut überein, dass vom Äthylendiamin sowohl wie vom Hydrazin wohl charakterisierte äusserst beständige Hydrate $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$, resp. $N_2H_4.H_2O$ existieren.

Die Frage nach der chemischen Natur dieser Hydrate von Aminen lässt sich durch Verteilungsversuche natürlich nicht entscheiden; die in Frage kommenden Verbindungen können nämlich sowohl Aminhydrate, z. B. $N(CH_3)_3.(H_2O)_x$, als auch Hydroxylverbindungen, d. i. Ammoniumhydrate, z. B. $N(CH_3)_3H.OH$, endlich aber auch Verbindungen beider sein; alle könnten die beobachteten Veränderungen des Teilungskoëffizienten veranlassen. Dass aber ausser den undissociierten Ammoniumhydraten auch wirkliche Aminhydrate vorliegen, dafür spricht, dass nach sogleich folgenden Versuchen auch das Brom, welches bekanntlich feste Hydrate bildet, und für welches gar keine Hydroxylverbindungen konstruiert werden können, seinen Teilungskoëffizienten in derselben Weise mit der Temperatur ändert, wie die Amine.

Es bleibt nur noch die Frage zu entscheiden, ob etwa neben der Hydratbildung auch eine Verbindung des Amins mit dem zweiten Lösungsmittel einherläuft und den Teilungskoëffizienten beeinflusst. Da aber zwei nicht wässerige Lösungsmittel, die sich gegenseitig wenig

lösen, nicht existieren, mussten wir uns mit dem System: Toluol—Luft begnügen, obwohl die erhebliche gegenseitige Löslichkeit (Toluoldampf in Luft) ziemlich störend wirkte. Die Ausführung der Versuche geschah in der beim Brom näher beschriebenen Weise: bei jedem Versuch betrug die Toluolmenge 25 ccm, der Luftraum 215 ccm. Titriert wurde mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Soda. Indikator: Methylorange.

Tabelle 12.

Toluol ← Ammoniak → Luft.

t	c_1	c_2	% im Toluol	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0215	0·00233	90·2	9·8	9·23	
10	0·0210	0·00256	89·2	10·8	8·20	3·3
20	0·0192	0·00265	87·9	12·1	7·24	3·3
30	0·0168	0·00272	86·0	14·0	6·20	3·3

k ist also zwar nicht konstant, nimmt aber bei 30° Temperaturerhöhung nur wenig ab; es sind bei 30° nur 4% Ammoniak weniger als bei 0° in der Toluolschicht; k ändert sich ferner im Gegensatz zu den Systemen mit einer wässerigen Phase proportional mit der Temperatur, wie sich aus der Konstanz von $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % ergiebt; man darf also annehmen, dass die beobachtete kleine Änderung nicht durch die Existenz von Verbindungen des Ammoniaks mit dem Toluol, sondern lediglich durch Fehler in der Methode — besonders durch die gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel veranlasst ist.

Halogene.

Von den zu untersuchenden Halogenen schied natürlich das Chlor aus naheliegenden Gründen aus, zumal nach Arbeiten von Jakowkin[1]) in der wässerigen Chlorlösung ein Gleichgewicht von der Form:

$$Cl_2, H_2O \rightleftarrows ClOH + HCl$$

besteht; also viel kompliziertere Verhältnisse vorliegen.

Brom.

Zur Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der Verteilung ist das System Wasser—Schwefelkohlenstoff wegen des niedrigen Siedepunktes des letzteren wenig geeignet; andere Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, Toluol, entziehen schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Wasser fast das gesamte Brom, so dass das Teilungsverhältnis nicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 518 (1897).

scharf genug bestimmt werden kann. Gewählt wurde deshalb das System:

Wasser ← Brom → Luft.

Zur Ausführung der Versuche wurde ein grosser Scheidetrichter von 1150 ccm Inhalt mit 50 ccm Bromwasser beschickt, durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen fest verschlossen und in einem Wasserbade auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Alsdann wurde der über dem Luftraum befindliche Hahn einen Augenblick geöffnet und dadurch Druckausgleich bewirkt; dann erst wurde kräftig geschüttelt, um das Gleichgewicht herzustellen. Die untere Wasserschicht wurde dann vermittelst des Vakuums mit dem auf Seite 713 beschriebenen Apparat direkt in überschüssige Jodkaliumlösung abfliessen gelassen; um eine Änderung des Gleichgewichts durch die während des Abfliessens eintretende Verdünnung des Luftvolums zu verhindern, wurde der obere Hahn des Trichters gleichzeitig geöffnet. In den Trichter wurde dann überschüssige Jodkaliumlösung hineingepresst, um das in den Luftraum übergegangene Brom zu binden; der durch Adhäsion des Bromwassers an den Trichterwandungen entstehende Fehler wurde bestimmt und in Abrechnung gebracht; er ist übrigens nur gering. Das ausgeschiedene Jod wurde in beiden Schichten mit $^1/_{20}$-normaler Thiosulfatlösung titriert.

Bei der Bestimmung des Temperaturkoëffizienten ändert sich die Konzentration der Versuchslösung ein wenig, weil vor Herstellung des Gleichgewichtszustandes mit der Luft, welche zur Ausgleichung des Druckes entfernt wurde, etwas Bromdampf entweicht; doch hat das deshalb keinen Einfluss, weil der Teilungskoëffizient in diesem Falle durch Konzentrationsänderung nicht beeinflusst wird, wie später gezeigt werden wird.

Tabelle 13.

Wasser ← Brom → Luft.

t	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0245	0·00039	98·45	1·55	63·15	4·3
10	0·0219	0·00056	97·5	2·5	38·88	2·8
20	0·0178	0·00077	95·84	4·16	23·04	1·4
30	0·0140	0·00091	93·90	6·10	15·31	0·8
40	0·0102	0·00095	91·5	8·55	10·70	0·5
50	0·0077	0·00098	88·7	11·30	7·84	0·3
60	0·0058	0·00096	85·8	14·20	6·05	

Der Einfluss der Temperatur ist also sehr gross; er ist etwa so stark wie beim Triäthylamin. Aus der Abnahme von $\frac{\Delta k}{\Delta t}$% ersieht man,

dass sich der Teilungskoëffizient genau wie bei den Aminen nicht linear, sondern nach einer hyperbelähnlichen Kurve ändert, wie dies auch die graphische Darstellung zeigt; es müssen also auch beim Brom in wässeriger Lösung Hydrate vorhanden sein, entsprechend der Existenz des bekannten, festen Bromhydrats $Br_2 + 10\,H_2O$. In diesem Falle kann man auch über die chemische Natur dieser Verbindungen nicht im Zweifel sein, indem hier Hydroxylverbindungen unmöglich angenommen werden können; die Abnahme von k zeigt also den Zerfall von Bromhydraten $Br_2(H_2O)_{10}$ oder $Br_2(H_2O)_x$ in freies Brom an; bei 100° wird wohl auch hier k konstant werden.

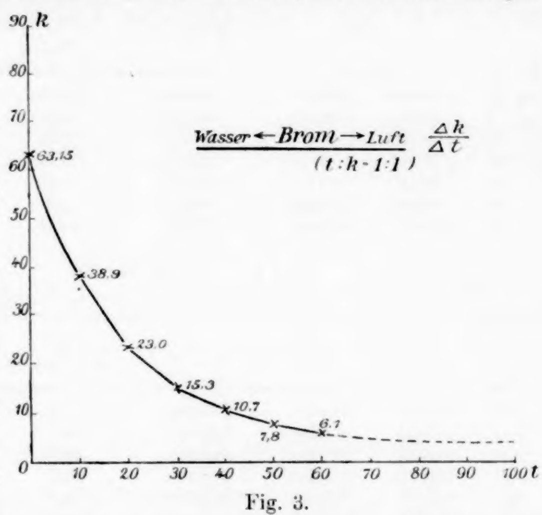


Fig. 3.

Jod.

Auch für das Jod liessen sich schwer zwei geeignete Lösungsmittel finden. Der wässerigen Jodlösung wird durch die meisten indifferenten Lösungsmittel das Jod so weitgehend entzogen, dass der Temperaturkoëffizient für solche Systeme nicht mehr genau bestimmt werden kann. Günstiger stellt sich das Teilungsverhältnis, wenn man dem Wasser etwa 50% Glycerin zusetzt, oder wenn man statt des Wassers nur Glycerin anwendet. Allerdings wird in letzterem Falle durch die Zähflüssigkeit des Glycerins der Gleichgewichtszustand erst nach längerem Schütteln erreicht; auch tritt die Trennung der Schichten langsamer ein. Nimmt man Äther als zweite Flüssigkeit, so trennen sich die Schichten so langsam, dass nur 10 ccm der rascher geklärten Ätherschicht oben abpipettiert, titriert und c_1 aus der Differenz berechnet werden konnte.

Die gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel: Äther und Chloroform einerseits und Glycerin andererseits ist zufolge besonders angestellter Versuche nur unerheblich; aus der Konstanz von $c_1 + c_2$ ergiebt sich ferner, dass eine chemische Einwirkung (etwa Oxydation) des Jods auf das Glycerin nicht stattfindet.

Tabelle 14.

($^1/_2$ Wasser + $^1/_2$ Glycerin) ← Jod → Chloroform. $v = 126{\cdot}6$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
— 10	0·00092	0·0070	0·00788	11·68	0·132	4·2
0	0·00068	0·0072	0·00788	8·63	0·094	1·7
10	0·00058	0·0073	0·00788	7·36	0·0795	1·7
20	0·00048	0·0074	0·00792	6·06	0·0645	1·3
30	0·00040	0·0075	0·00790	5·04	0·0533	0·9
40	0·00034	0·00754	0·00788	4·30	0·0451	0·3
50	0·00032	0·0076	0·00792	4·00	0·0421	

Tabelle 15.

Glycerin ← Jod → Chloroform.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Glycerin	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0119	0·0177	0·0296	41·3	0·675	4·8
10	0·0101	0·0198	0·0299	33·8	0·510	3·2
20	0·0084	0·0213	0·0299	28·3	0·400	1·0
30	0·0079	0·0217	0·0298	26·7	0·364	0·4
40	0·0077	0·0221	0·0297	25·9	0·349	0·5
50	0·0074	0·0226	0·0299	24·7	0·330	

Der starken Abnahme des Teilungskoëffizienten oder der im Glycerin befindlichen Jodmenge entspricht es, dass zufolge von Löslichkeitsbestimmungen, die Herr Dr. E. Voegelen ausgeführt hat, das Verhältnis der Löslichkeit des Jods in beiden Lösungsmitteln ebenfalls mit der Temperatur stark abnimmt, oder, mit anderen Worten, dass die Löslichkeit in Glycerin mit steigender Temperatur weniger rasch zunimmt, als die Löslichkeit in Chloroform. Gefunden wurde:

	In 100 Glycerin (c_1)	In 100 Chloroform (c_2)	c_1 / c_2
bei 0°	0·516 g Jod	1·960 g Jod	0·263
18°	0·673	3·780	0·178
30°	0·851	5·560	0·152

Hierzu ist zu bemerken, dass die Löslichkeit des Jods in Glycerin besonders bei 0° wohl etwas zu hoch gefunden wurde, da wegen der Zähigkeit des Glycerins bei niederen Temperaturen feste Jodpartikelchen sehr lange in der Lösung suspendiert bleiben.

Tabelle 16.

Glycerin ← Jod → Äther.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Glycerin	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·00566	0·0270	0·03266	17·3	82·7	0·21
30	0·00544	0·0272	0·03266	16·8	83·2	0·20
30	0·00100	0·0051	0·0062	16·4	83·6	0·20

Wie man sieht, ist der Teilungskoëffizient des Jods dann, wenn die nicht wässerige Schicht Chloroform ist, sehr stark, wenn sie Äther ist, fast gar nicht von der Temperatur abhängig.

1. Im System Glycerin ← Jod → Chloroform ist das Jod im Glycerin mit brauner, im Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Der Teilungskoëffizient zwischen Chloroform einerseits und Glycerin, bezw. (Glycerin + Wasser) andererseits ändert sich mit der Temperatur wie beim Brom und bei den Aminen. $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % zeigt auch hier die charakteristische Abnahme (Tabelle 14 und 15, und Fig. 4); diese Abnahme wird also auch beim Jod durch die Existenz, bezw. den Zerfall von Verbindungen hydratähnlichen Charakters, also von Jodhydraten und Jodglycerinaten in der braunen Lösung veranlasst sein.

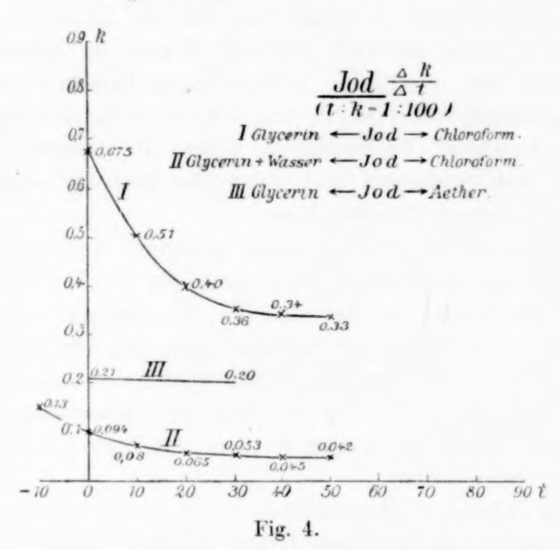


Fig. 4.

2. Im System Glycerin ← Jod → Äther ist das Jod in beiden Schichten mit brauner Farbe gelöst; dies System wird, wie Tab. 16 zeigt, von der Temperatur nicht merklich beeinflusst. Da nun die braune Glycerinlösung „Jod-Glycerinat" enthält, so folgt aus der Konstanz des Teilungskoëffizienten, dass in der braunen Ätherlösung analoge lockere Verbindungen — also „Jodätherate" — existieren, und dass beide durch Temperaturänderungen annähernd gleich stark verändert werden, da ja der Teilungskoëffizient konstant bleibt.

Auf die Bedeutung dieser Erscheinungen beim Jod ist schon im allgemeinen Teil aufmerksam gemacht worden.

Die zahlreichen Versuche, die verschiedene Farbe der Jodlösungen durch Verschiedenheit der Molekulargrösse des Jods in den einzelnen Lösungsmitteln zu erklären, sind bekanntlich durch Beckmann und A. Stock[1]) widerlegt, wonach unzweifelhaft dem Jod in allen Lösungsmitteln die Molekulargrösse J_2 zukommt. Die genannten Autoren nehmen auch bereits die Existenz von Jodverbindungen in den braunen Lösungen an und weisen nach, dass diese Annahme nicht im Widerspruch steht mit geringen chemischen Unterschieden brauner und violetter Lösungen, sowie mit spektroskopischen Beobachtungen[2]).

Es fehlte nur bisher eine Methode, solche Verbindungen mit dem Lösungsmittel nachzuweisen[3]). Wie aber bei den Aminen eingehend auseinandergesetzt ist, hat man aus der Abnahme des Teilungskoëffizienten einer Substanz zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel bei steigender Temperatur auf die Existenz von Verbindungen der gelösten Substanz mit dem Wasser zu schliessen. Hiernach bestehen also spezifische Verbindungen zwischen dem Jod und den Lösungsmitteln vom Wassertypus, welche die braune Färbung dieser Jodlösungen bedingen; Verbindungen, welche die übrigen Lösungsmittel nicht einzugehen vermögen und daher das Jod als solches mit der violetten Farbe seines Dampfes lösen.

Durch die aus diesen Versuchen gefolgerte Existenz von Jodhydraten in braunen Jodlösungen wird auch die von Vaubel[4]) kürzlich gemachte Beobachtung, wonach sich Jod in verdünnter Schwefelsäure mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, einfach dadurch erklärt, dass die in der verdünnten braunen Schwefelsäurelösung enthaltenen Hydrate des Jods mit zunehmender Konzentration der Säure allmählich zerstört werden; das freie Jod färbt dann die konzentrierte Säure violett.

Übrigens können wahrscheinlich auch nicht wässerige Lösungsmittel, obgleich in sehr geringem Grade, ähnlich wirken. So dürfte die rote Farbe der Benzollösung durch gewisse Mengen von Jodbenzolat hervorgebracht werden können, zumal ja auch beim Erstarren dieser Lösungen, auch wenn sie sehr verdünnt sind, rote, feste Lösungen von Jod in Benzol ausfrieren[5]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 107 (1895).
[2]) Loc. cit. 127.
[3]) Nernst, Diese Zeitschr. **11**, 395 (1892).
[4]) Journal f. prakt. Chemie (2) **63**, 384 (1901).
[5]) Beckmann und Stock, Diese Zeitschr. **17**, 120 (1895).

Kohlendioxyd

wurde einerseits zwischen Wasser und Luft, andererseits zwischen Toluol und Luft bei verschiedenen Temperaturen verteilt. Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie beim Brom, nur wurde das Luftvolum verkleinert, um in beiden Medien annähernd eine gleichgrosse Menge Kohlendioxyd zu haben, was leicht durch Anwendung eines passenden Scheidetrichters erreicht werden konnte. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure wurde in beiden Schichten, und zwar nach der Methode von Pettenkofer ausgeführt.

Tabelle 17.

Wasser ← Kohlendioxyd → Luft.

t	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·00805	0·00408	66·3	33·7	1·972	4·0
10	0·00686	0·00496	58·0	42·0	1·383	1·9
20	0·00468	0·00427	52·7	47·3	1·110	1·7
30	0·00359	0·00418	46·3	53·7	0·860	0·8
40	0·00305	0·00416	42·3	57·7	0·74	0·7
50	0·00268	0·00427	38·4	61·6	0·63	0·6
70	0·00168	0·00372	31·1	68·9	0·45	0·3
90	0·00123	0·00327	27·3	72·7	0·38	

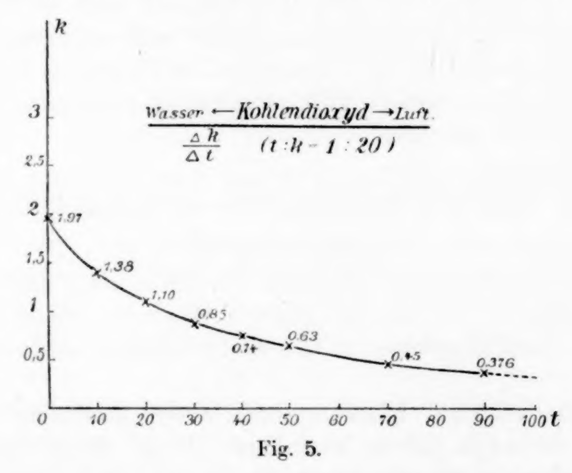


Fig. 5.

Wie man sieht, hat auf das System Wasser ← CO_2 → Luft die Temperatur denselben Einfluss wie auf die Systeme Wasser ← Amin → Toluol und Wasser ← Brom → Luft. Die Abnahme des in Wasser löslichen Anteiles ist sogar sehr bedeutend, sie beträgt von 0—90° fast 40%. Man hat also auch in diesem Falle aus der Änderung von k

auf die Existenz von Verbindungen des Kohlendioxyds mit dem Wasser zu schliessen. Ob ausser der Hydroxylverbindung $CO<{OH \atop OH}$, bezw. deren Hydraten, auch noch Hydrate: $CO_2(H_2O)_x$ vorhanden sind, lässt sich zwar nicht entscheiden, doch wird die Existenz besonders durch die Analogie mit dem Brom wahrscheinlich.

Auch v. Baeyer[1]) spricht auf Grund seiner Versuche über Hydrate des Sulfurylchlorids die Ansicht aus, dass wahrscheinlich in den wässerigen Lösungen des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds „Hydrate" vorhanden seien.

Tabelle 18.

Toluol ← Kohlendioxyd → Luft.

t	c_1	c_2	% im Toluol	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0197	0·00609	76·45	23·5	3·25
10	0·0196	0·00605	76·40	23·6	3·17
20	0·0176	0·00614	74·00	26·0	2·86
30	0·0136	0·00614	73·3	26·7	2·75

Bei dem System Toluol ← CO_2 → Luft liegen die Verhältnisse anders; sie sind dafür aber ähnlich wie bei dem System Toluol ← NH_3 → Luft; auch hier sind die k-Werte zwar nicht konstant; doch ist die Abnahme sehr gering und unregelmässig und deshalb wohl auf Fehler zurückzuführen, die besonders durch Verdampfen des Toluols in den Luftraum hinein hervorgerufen werden. Mit Chloroform als Lösungsmittel erzielten wir nicht bessere Resultate.

Eisenrhodanid und Chromrhodanid.

Eisenrhodanid

zeigt nach einem vorläufigen Versuch von Hantzsch und Sebaldt[2]) starke Zunahme von k mit steigender Temperatur; durch eingehende Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 19 enthalten sind, wurde dies bestätigt.

Das Eisenrhodanid wurde erhalten durch Ausäthern einer konzentrierten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Eisenammoniakalaun und Rhodanammonium; die quantitative Bestimmung geschah in beiden Schichten durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach vorherigem Ansäuern mit Salpetersäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 736 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 286 (1899).

Tabelle 19.

Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $v = 39{\cdot}1$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0089	0·0167	0·0255	34·5	65·5	0·532	0·9
10	0·0127	0·0128	0·0255	49·9	50·1	0·995	1·7
20	0·0165	0·0091	0·0255	64·5	35·5	1·814	3·1
30	0·0196	0·0059	0·0255	76·8	23·2	3·303	4·3
35	0·0207	0·0048	0·0255	81·2	18·8	4·32	

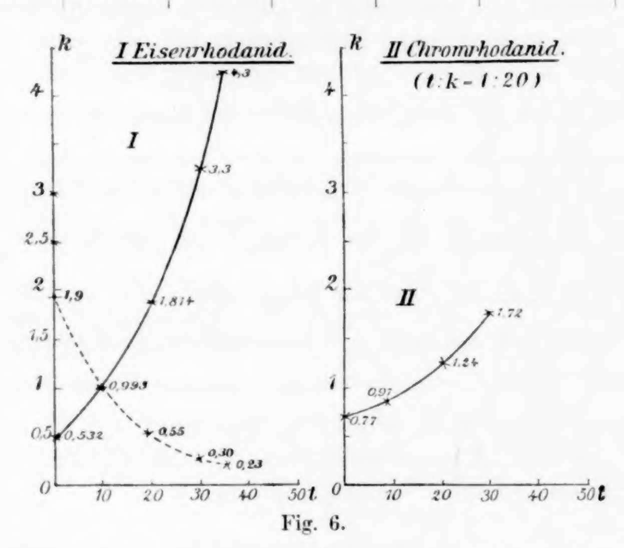


Fig. 6.

Das Eisenrhodanid zeigt ein von allen bisher untersuchten Körpern abweichendes Verhalten, da mit steigender Temperatur mehr in das Wasser übergeht, während die Löslichkeit im Äther sinkt. Diese Erscheinung könnte zwar zum Teil durch eine Änderung in dem ziemlich komplizierten, noch nicht ganz aufgeklärten Gleichgewichtszustande der wässerigen Lösung veranlasst sein, in der sicher hydrolytische Dissociation vorhanden ist[1]), doch ist es kaum wahrscheinlich, dass hierdurch allein die erheblichen Änderungen des Teilungskoëffizienten bedingt sind; denn erstens ist bei der gewählten Konzentration der Grad der Hydrolyse nur gering, und zweitens wird die durch die Temperaturerhöhung bewirkte Zunahme der Hydrolyse mindestens zum Teil dadurch kompensiert, dass andererseits die Konzentration in der Wasserschicht mit der Temperatur zunimmt, wodurch die Hydrolyse zurückgeht.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 295 (1901).

Die Zunahme des Teilungskoëffizienten ist wohl im wesentlichen durch Verbindungen des Eisenrhodanids mit dem Äther in ätherischer Lösung und deren Zerfall bei zunehmender Temperatur bedingt. Dies wird eine Vermehrung des in Wasser löslichen Teiles zur Folge haben, und damit die umgekehrte Erscheinung hervorrufen, wie sie bei den Aminen vorliegt, wo Temperatursteigerung den in Wasser löslichen Teil verminderte. Da nun bei Hydratbildung — d. i. Existenz von Verbindungen in c_1 — der Teilungskoëffizient anfangs stark, dann immer weniger abnimmt, und schliesslich bei 100°, dem Siedepunkt des Wassers, konstant wird, so wird, wenn Verbindungen mit dem nicht wässerigen Lösungsmittel c_2 vorliegen und mit steigender Temperatur zerfallen, gerade umgekehrt $\frac{c_2}{c_1}$ in derselben Weise abnehmen, $\frac{c_1}{c_2}$ aber erst langsam, dann immer mehr zunehmen, um etwa bei dem Siedepunkt von c_2 — in diesem Falle des Äthers — annähernd das Maximum zu erreichen.

In der That nimmt, wie aus Tabelle 19 zu ersehen ist, $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % in der erwarteten Weise zu; aus der Figur ergiebt sich, dass $\frac{c_1}{c_2}$ (die ausgezogene Linie) stark zunimmt; $\frac{c_2}{c_1}$ (die punktierte Linie) nimmt dagegen in derselben Weise ab, wie $\frac{c_1}{c_2}$ bei den Aminen. Somit wird die Zunahme von k höchst wahrscheinlich im wesentlichen durch den Zerfall von Verbindungen des Eisenrhodanids mit dem Äther $Fe(CNS)_3.(C_4H_{10}O)_x$ in der ätherischen Lösung veranlasst werden.

Chromrhodanid

wurde dargestellt durch Ausäthern einer konzentrierten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Chromalaun und Rhodanammonium. Die Ausführung der Versuche geschah in der üblichen Weise; das Chromrhodanid wurde bestimmt durch Titration des Rhodans mit überschüssiger $^1/_{20}$-norm. Silberlösung und $^1/_{20}$-norm. Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung mit Eisenammoniakalaun als Indikator.

Tabelle 20.

Wasser ← Chromrhodanid → Äther. $v = 62$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·00707	0·0092	0·01627	42·1	57·9	0·768	
							1·8
8	0·00773	0·0085	0·01627	47·7	52·3	0·906	
							2·9
20	0·00893	0·0072	0·01613	55·4	44·6	1·240	
							5·0
30	0·0102	0·0059	0·01613	63·2	36·8	1·720	

Chromrhodanid verhält sich gemäss der Tabelle 20 genau wie Eisenrhodanid; man wird also auch hier in den ätherischen Lösungen Verbindungen, etwa $Cr(CNS)_3.(C_4H_{10}O)_x$ annehmen müssen.

Auch hier wird die Annahme derartiger Verbindungen, genau wie beim Jod dadurch gestützt, dass ein Unterschied in der Farbe der Eisenrhodanidlösungen besteht — entsprechend der verschiedenen Farbe der Jodlösungen —; die wässerige Lösung ist bekanntlich tief blutrot, die ätherische Lösung dagegen rot-violett, gleich einer Kaliumpermanganatlösung.

Ferrocyanwasserstoffsäureäthylester, welcher mit Krystallchloroform krystallisiert, sollte ebenfalls zwischen Wasser und Chloroform verteilt werden; doch scheiterten die Versuche daran, dass immer ein Teil des Esters in einen flockigen Niederschlag verwandelt wurde.

B. Einfluss der Konzentration auf die Verteilung.

Der Einfluss zunehmender Verdünnung auf die Verteilung und damit auf den Zustand der wässerigen Phase wurde dadurch ermittelt, dass die Teilungskoëffizienten von Lösungen verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur in der üblichen Weise — vermittelst desselben Apparates — bestimmt wurden; die verschiedenen Verdünnungen wurden mit kohlensäurefreiem Wasser hergestellt.

Der vielfach bewiesene Satz, dass das Teilungsverhältnis bei konstanter Temperatur unabhängig von der Konzentration ist, wenn der verteilte Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse hat, gilt nach folgenden Versuchen auch für Quecksilberchlorid und Brom, aber bemerkenswerterweise nicht für Jod und die Amine.

Quecksilberchlorid.

Tabelle 21.

Wasser ← Quecksilberchlorid → Toluol. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
4	0·2299	0·0201	0·2500	91·96	8·04	11·44
8	0·1149	0·0101	0·1250	91·92	8·08	11·38
16	0·0574	0·0051	0·0625	91·89	8·11	11·32
32	0·0286	0·0026	0·03125	91·56	8·42	10·88
64	0·0143	0·0013	0·01563	91·46	8·54	10·73
					Mittel:	11·20

Der Teilungskoëffizient ist also fast unabhängig von der Konzentration. O. W. Brown[1]) findet etwas grössere Abweichungen und

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894).

glaubt, dass dieselben nicht nur durch Fehler bedingt seien, worin wir ihm aber nach obigen Versuchen nicht beistimmen können.

Brom

verteilt sich nach Roloff[1]) zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff unabhängig von der Konzentration mit konstantem Teilungskoëffizienten, entsprechend dem Umstande, dass es in beiden Lösungsmitteln die Molekulargrösse Br_2 besitzt. Dem gegenüber fand Jakowkin[2]) eine wenn auch nur geringe Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten in demselben System. Nach folgenden Versuchen zeigt das System Wasser ← Brom → Luft Konstanz des Teilungskoëffizienten, in Übereinstimmung mit der Beobachtung Roloffs.

Tabelle 22.

Wasser ← Brom → Luft. $t = 25°$

v	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$
8·3	0·0546	0·00296	94·86	5·14	18·4
16·2	0·0286	0·00151	95·00	5·00	19·0
32·2	0·0143	0·00076	94·90	5·10	18·9
62·5	0·0073	0·00039	94·80	5·20	18·5

Mittel: $k = 18·7$

Diese Verhältnisse bedeuten also, dass der Zustand einer wässerigen Bromlösung bei konstanter Temperatur von der Verdünnung unabhängig, also stationär ist; Bromwasser enthält vollständig hydratisiertes Brom.

Jod.

Im Gegensatz zum Brom jedoch ist der Teilungskoëffizient zwischen einer braunen und einer violetten Jodlösung stark von der Konzentration abhängig; mit zunehmender Verdünnung geht immer mehr Jod in das Glycerin über.

Tabelle 23.

Glycerin ← Jod → Chloroform. $t = 30°$

v	c_1	c_2	% im Glycerin	% im Chloroform	$k = \frac{c_1}{c_2}$
34·0	0·00782	0·0216	26·5	73·5	0·362
76·0	0·00418	0·00898	31·7	68·3	0·465
162·3	0·00204	0·00412	33·1	66·9	0·495
372·0	0·00097	0·00172	36·0	64·0	0·562

[1]) Journ. Phys. Chim. **2**, 51 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 585 (1895).

Diese auffallende Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, dass in derartigen braunen Jodlösungen neben Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel auch noch freies Jod existiert; diese geringe „Hydratisierungstendenz“ des Jods im Vergleich zum Brom findet auch in der bekannten Thatsache ihren Ausdruck, dass zwar Bromhydrat, nicht aber Jodhydrat in fester Form existiert.

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass schon Jakowkin[1]) im Gegensatz zu Berthelot und Jungfleisch[2]) eine freilich nur geringe Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten des Systems Wasser ← Jod → Schwefelkohlenstoff von der Konzentration konstatierte.

Das Jod steht mit seinem abnormen Verhalten bei der Konzentrationsänderung nicht allein; ebenso, obgleich in geringem Grade, verhalten sich gemäss den folgenden Tabellen die

Amine.

Tabelle 24.

Wasser ← Trimethylamin → Toluol. $t = 25^{\circ}$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
8·5	0·0819	0·0363	0·1182	2·8	69·3	30·7	2·19
17·1	0·0408	0·0177	0·0585	4·2	69·7	30·3	2·21
34·1	0·0206	0·0087	0·0293	5·8	70·2	29·8	2·22
68·1	0·0103	0·0042	0·0145	8·2	70·7	29·3	2·24
143·4	0·00506	0·0019	0·00697	11·5	72·6	27·4	2·34
284·1	0·00263	0·00089	0·0035	15·4	74·8	25·2	2·51
568·2	0·00139	0·00037	0·0018	—	79·1	20·9	—
1042	0·0008	0·00013	0·00096	—	86·7	13·3	—

Tabelle 25.

Wasser ← Triäthylamin → Toluol. $t = 25^{\circ}$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
8·2	0·0154	0·1072	0·1226	18·6	12·5	87·5	0·117
16·6	0·0089	0·052	0·0601	23·5	13·2	86·8	0·132
32·9	0·0052	0·0252	0·0304	29·8	17·0	83·0	0·143
66·2	0·0034	0·0117	0·0151	35·7	22·4	77·6	0·183
131·9	0·0023	0·0052	0·0076	—	30·9	69·1	—
225	0·0018	0·0026	0·0044	—	38·1	61·9	—
521	0·00084	0·0011	0·0019	—	44·7	56·3	—
1000	0·00072	0·0003	0·0010	—	72·0	28·0	—

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 585 (1895).

[2]) Compt. rend. **63**, 338 (1869).

Tabelle 26.

Wasser ← Pyridin → Toluol. $t = 25^{\circ}$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
6·1	0·0517	0·1129	0·1646	31·4	68·5	0·458
12·2	0·0261	0·0559	0·0820	31·8	68·2	0·466
24·6	0·0132	0·0275	0·0407	32·4	67·6	0·481
48·9	0·0067	0·0137	0·0205	32·9	67·1	0·496
100·6	0·0033	0·0066	0·0099	33·2	66·8	0·551
187·4	0·0019	0·0034	0·0058	35·6	64·5	0·629
365·5	0·0011	0·0017	0·0027	38·6	61·4	0·647
590	0·0007	0·0010	0·0017	41·0	59·0	0·696

Bei allen drei Aminen ist also die Zunahme des Teilungskoëffizienten mit zunehmender Verdünnung zwar nur gering, immerhin aber deutlich bemerkbar; sie übersteigt jedenfalls die Versuchsfehler, kann auch nicht auf den Kohlensäuregehalt des Wassers zurückgeführt werden, zumal die Menge des in Wasser verbleibenden Anteiles mit zunehmender Verdünnung bei den verschiedenen Aminen verschieden und gerade bei dem am wenigsten gegen Kohlensäure empfindlichen Pyridin am grössten ist. Ganz ausgeschlossen ist bei diesem Falle allerdings nicht die Möglichkeit, dass doch eine geringe Menge von Doppelmolekülen in wässeriger Lösung der Amine bei der abnormen Verteilung bei wechselnder Konzentration eine Rolle spielen könnte. Immerhin kann man sagen:

Die Inkonstanz der Verteilung bei wechselnder Konzentration ist beim Jod mit Sicherheit, bei den Aminen wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht durch wechselnde Molekulargrösse bedingt; also wohl veranlasst durch die mit zunehmender Wassermenge vermehrte Menge von Hydraten, wodurch der nur in Wasser lösliche Anteil und somit auch der Teilungskoëffizient zunimmt.

Eisenrhodanid.

Tabelle 27.

Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $t = 25^{\circ}$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
32·5	0·0202	0·0108	0·031	65·2	34·8	1·87
65·1	0·0119	0·0034	0·0154	77·8	22·2	3·51
132·8	0·0066	0·00093	0·0075	87·6	12·4	7·07
264·4	0·0035	0·00025	0·0038	93·3	6·7	13·95

Wie sich aus der Tabelle ergiebt, ist hier der Einfluss der Verdünnung ganz ausserordentlich gross. Die Änderung des Teilungskoëffi-

zienten ist sicher in weitgehendem Masse durch die mit zunehmender Verdünnung sehr rasch wachsende Hydrolyse bedingt, wie schon daraus hervorgeht, dass eine wässerige Eisenrhodanidlösung durch viel Wasser — etwa bei v 3000 ganz entfärbt wird. Auch konnte bei der Berechnung von k der dissociierte Anteil nicht in Abzug gebracht werden, da dessen Grösse nicht bekannt ist. Somit kann man aus der obigen Versuchsreihe keine Schlüsse über den Zustand des undissociierten Rhodanids ziehen.

C. Einfluss von Basen, Säuren und Salzen auf die Verteilung.

Hantzsch und Sebaldt haben zuerst am Piperidin die auffallende Thatsache nachgewiesen, dass durch Natron zunächst eine Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation, dann aber durch weiteren Natronzusatz eine fast völlige Verdrängung des Amins aus der wässerigen Schicht stattfindet, während die durch Zusatz von Piperidiniumchlorhydrat bewirkte Verdrängung nur unerheblich ist. Auffallend ist diese Thatsache deshalb, weil gemäss der Theorie bekanntlich der dissociierte Anteil durch Vermehrung jeder der beiden Ionen zurückgedrängt werden sollte.

Ähnliches hat später W. Gaus[1]) für wässeriges Ammoniak durch Messung der Tensionsänderung nach Zusatz von Basen oder Metallsalzen konstatiert; die Alkalien bewirken starke, die Leichtmetallsalze nur geringe Zunahme der Tension, während manche Schwermetallsalze Abnahme der Tension bewirken. Gaus erklärt diese Erscheinungen, zum Teil im Gegensatz zu Hantzsch und Sebaldt, welche aus ihren Beobachtungen auf die Existenz von Aminhydraten schliessen, durch die Annahme, dass durch Natron die Lösungstendenz für Ammoniak vermindert wird, während gewisse Metallsalze zweifellos durch Bildung komplexer Verbindungen die Menge des freien Ammoniaks vermindern.

Es wurde deshalb untersucht, ob ein ähnlicher Einfluss von Elektrolyten auf den Teilungskoëffizienten auch bei anderen Körpern stattfindet; doch konnte bei den gewählten Systemen eine erhebliche Wirkung nicht beobachtet werden. Untersucht wurden das indifferente Äthylencyanid, einige schwache Säuren: Kohlensäure, Blausäure und Essigsäure und die stärker dissociierte Monochloressigsäure.

Die Versuche wurden ganz in der bisherigen Weise ausgeführt.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

Äthylencyanid.

Der Teilungskoëffizient wird durch Kali, Chlorkalium oder Salzsäure nicht beeinflusst, was ja auch zu erwarten war, da die Konstanz des Teilungskoëffizienten gegen Temperaturänderung auf Abwesenheit erheblicher Hydratbildung schliessen liess.

Tabelle 28.

$t = 20^0$ Wasser ← Äthylencyanid → Chloroform. $v = 8$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol *KOH*	0·0790	0·0460	0·125	1·71
1 „ *KCl*	0·0788	0·0462	„	1·71
1 „ *HCl*	0·0791	0·0459	„	1·72

Blausäure

verändert ebenfalls durch Salzsäure oder Chlorkalium den Teilungskoëffizienten nicht merklich, wiederum entsprechend der aus der Konstanz des Teilungskoëffizienten gegen Temperaturänderung gefolgerten Abwesenheit von Hydratbildung.

Tabelle 29.

$t = 20^0$ Wasser ← Blausäure → Benzol. $v = 13·8$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol Salzsäure	0·057	0·0153	0·0724	3·71
1 „ Chlorkalium	0·057	0·0152	0·0722	3·75
—	0·057	0·0154	0·0726	3·72

Essigsäure

verhält sich genau wie Blausäure.

Tabelle 30.

Wasser ← Essigsäure → Äther.

$t = 20^0$ $v = 32$.

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol Chlorkalium	0·0229	0·0081	0·0310	2·81
1 „ Schwefelsäure	0·0230	0·0081	0·0312	2·83
—	0·0231	0·0080	0·0311	2·88

Bei dem

Kohlendioxyd,

welches einen sehr grossen Temperaturkoëffizienten zeigt, wird durch Schwefelsäurezusatz der Teilungskoëffizient nicht verändert.

Tabelle 31.
Wasser ← Kohlendioxyd → Luft.
$t = 20°$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol H_2SO_4	0·003517	0·00317	—	1·10
5 „ „	0·00359	0·00339	—	1·06
10 „ „	0·00345	0·00323	—	1·07

Monochloressigsäure,

also eine recht stark dissociierte Säure, wird durch Schwefelsäure in ihrem Dissociationsgrad bis auf Null, nicht aber — wie Piperidin durch Natron — weiter zurückgedrängt; k sinkt dementsprechend von $\frac{c_1}{c_2}$ auf $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$, aber nicht weiter, wie sich aus Tabelle 32. und Fig. 9. ergiebt.

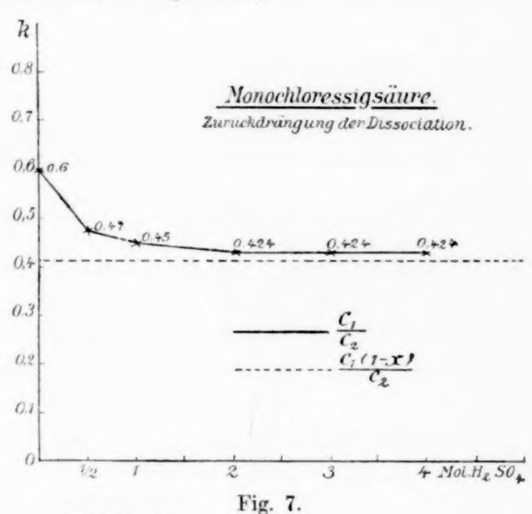


Fig. 7.

Tabelle 32.
$t = 25°$ Wasser ← Monochloressigsäure → Äther. $v = 33·4$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
—	0·0112	0·0187	0·0299	0·599
1/2 Mol H_2SO_4	0·0095	0·0204	„	0·466
1 „ „	0·0092	0·0207	„	0·445
2 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
3 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
4 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
	$c_1(1-x) = 0·00784$	0·0187	$\frac{c_1(1-x)}{c_2} = 0·419$	

Eisenrhodanid,

welches in wässeriger Lösung bekanntlich merklich hydrolysiert ist, ändert durch Salpetersäurezusatz seinen Teilungskoëffizienten so wenig, als der Zurückdrängung der Hydrolyse entspricht.

Tabelle 33.

$t = 25^0$ Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $v = 21 \cdot 3$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
—	0·0283	0·0184	0·0467	1·54
1 Mol HNO_3	0·0279	0·0190	0·0469	1·47
2 „ „	0·0277	0·0192	0·0469	1·44
3 „ „	0·0277	0·0192	0·0469	1·44

Weitere Folgerungen aus diesen Versuchen sind schon im allgemeinen Teil mitgeteilt.

Bemerkungen über Trijodide.

Von

Yukichi Osaka.

(Mit 1 Figur im Text.)

A. A. Jakowkin[1]) hat mittels Verteilung des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und wässeriger Jodidlösung die thermische Dissociation von Trijodiden untersucht. Er hat die Dissociationskonstante durch eine Formel berechnet, welche zu der folgenden führt:

$$k = \frac{X(C_1 - C_2 + X)}{C_2 - X}, \tag{1}$$

worin k die thermische Dissociationskonstante eines Trijodids, C_1 die Gesamtkonzentration des Jodids vor dem Zusatz des Jods in Molen pro Liter, C_2 diejenige des hinzugefügten Jods und X die Konzentration des freibleibenden Jods ist. Durch diese Formel hat er eine in genügendem Grade konstante Grösse für k erzielt.

Neulich hat H. A. Dawson[2]) mit Rücksicht auf die elektrolytische Dissociation des Jodids und des Trijodids eine Formel abgeleitet, welche sich in folgender Weise ausdrücken lässt:

$$k = \frac{d_1'}{d_2} \cdot \frac{X(C_1 - C_2 + X)}{C_2 - X}, \tag{2}$$

worin d_1' und d_2 die elektrolytischen Dissociationsgrade des Jodids, resp. des Trijodids in der gemeinsamen Lösung sind, und die anderen Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben. Nun hat er unter der Annahme, dass die Affinitätskonstanten des Jodids und des Trijodids gleich sind, $d_1'/d_2 = 1$ gesetzt, und seine Formel wurde gleich derjenigen Jakowkins. Da er mittels dieser Formel eine konstante Grösse für k bekommen hat, hat er seine Annahme als bestätigt angesehen. Durch die Annahme, dass d_1'/d_2 irgend eine Konstante ist, konnte er natürlich auch eine konstante Grösse für k gefunden haben, doch hat er $d_1'/d_2 = 1$ gesetzt, da die Unveränderlichkeit von d_1'/d_2 für relativ

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 539 (1894) und **20**, 19 (1896).

[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 238 (1901).

und absolut veränderliche Konzentrationen, wie er bemerkt hat, sonst unbekannt ist.

Vor einigen Jahren habe ich bezüglich dieses Gegenstandes kleine Experimente angestellt, welche zu den Resultaten geführt haben, die den experimentellen Beobachtungen Dawsons nicht widersprechen, aber nach meiner Betrachtungsweise sich mit seiner Auslegung nicht vertragen. Ich möchte daher hier meine Resultate wiedergeben und mich darüber kurz aussprechen.

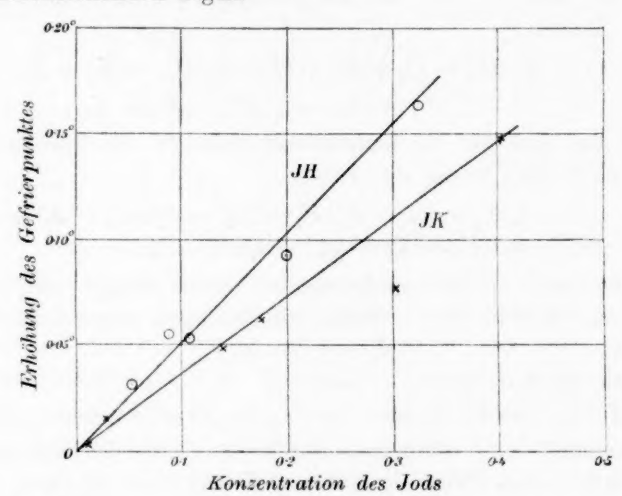
Ich habe damals mit dem Beckmannschen Apparate die Gefrierpunkte von Lösungen des Jodkaliums und des Jodwasserstoffs von verschiedenen Konzentrationen bestimmt, vor und nach dem Zusatz des Jods. Die Ergebnisse meiner Experimente waren folgende:

Konzentr. des Jodids Mol pro Lit.	Gefrierpunkt	Konzentr. des Jods Mol pro Ltt.	Gefrierpunkt nach dem Zusatz des Jods	Differenz der Gefrierpunkte Δt	$\frac{\Delta t}{1.86}$	Molekulare Erhöhung des Gefrierpunktes
			I. Jodkalium.			
0·155[1]	– 0·563°	0·010	– 0·560°	+ 0·003°	0·001	0·30
0·500	– 1·966	0·027	– 1·951	+ 0·015	0·008	0·55
0·830	– 3·130	0·138	– 3·081	+ 0·049	0·026	0·35
1·000	– 3·421	0·176	– 3·360	+ 0·061	0·033	0·35
1·000	– 3·408	0·302	– 3·332	+ 0·076	0·041	0·27
1·000	– 3·419	0·403	– 3·270	+ 0·149	0·080	0·37
						Mittel 0·36
			II. Jodwasserstoff.			
0·558	– 2·196°	0·051	– 2·165°	+ 0·031°	0·017	0·61
0·558	– 2·196	0·107	– 2·142	+ 0·054	0·029	0·50
0·800	– 3·272	0·086	– 3·217	+ 0·055	0·029	0·64
0·800	– 3·272	0·199	– 3·180	+ 0·092	0·049	0·46
0·800	– 3·272	0·324	– 3·110	+ 0·162	0·087	0·50
						Mittel 0·54

Obgleich diese Experimente ohne grosse Sorgfalt ausgeführt wurden und daher nicht viel Wert auf individuelle Zahlen gelegt werden kann, so kann doch leicht ersehen werden, dass der Gefrierpunkt der wässerigen Lösung eines Jodids sich durch den Zusatz des Jods hebt. Die letzte Säule der Tabelle, unter „molekularer Erhöhung des Gefrierpunktes", enthält die Quotienten, die man erlangt, indem man die Erhöhungen der Gefrierpunkte durch die entsprechenden Konzentrationen des hinzugefügten Jods teilt, und da diese keinen Gang zeigen, kann man ersehen, dass die Erhöhung des Gefrierpunktes unabhängig ist von der Konzentration des Jodids, aber einfach proportional der Konzentration

[1]) Da die Differenz des Gefrierpunktes hier innerhalb der Versuchsfehler liegt, werde ich dies in der allgemeinen Diskussion der Resultate nicht in Betracht ziehen.

des hinzugefügten Jods. Es kann auch bemerkt werden, dass die molekulare Erhöhung des Gefrierpunktes im Falle des Jodwasserstoffs grösser ist, als im Falle des Jodkaliums. Diese Beziehungen zeigen sich klar in der nebenstehenden Figur.



Die Versuche von Le Blanc und Noyes[1]) haben auch die Erhöhung des Gefrierpunktes gezeigt, wie ich ihre Zahlen hier wiedergebe.

Konzentration	Gefrierpunkt	Diff.
$^1/_1$-norm. KJ	— 3·375°	
„ „ + $^1/_5$-norm. J_2	— 3·335	+ 0·04
„ „ + $^2/_5$- „ „	— 3·325	+ 0·01

Wie man sieht, ist die Erhöhung hier viel kleiner, als ich in meinen Experimenten beobachtet habe, und diese Forscher haben vielleicht wegen der Kleinheit der Differenz eine Bemerkung über dieselbe unterlassen. Wie ich oben erwähnt habe, wurden meine Experimente ohne grosse Sorgfalt ausgeführt, doch kann ich die regelmässige Erhöhung des Gefrierpunktes nicht dem experimentellen Fehler zuschreiben. Meine Beobachtungen lassen sich vielleicht in folgender Weise erklären:

Wenn C_1 die Gesamtkonzentration des Jodids und d_1 sein Dissociationsgrad in der Lösung ist, hat man für die totale Konzentration des undissociierten Jodids und der Ionen:

$$(1 + d_1)\, C_1.$$

Nach dem Zusatz des Jods in diese Lösung setzt man:

C_2 = die Konzentration des hinzugefügten Jods in Molen pro Liter,
X = die des freibleibenden Jods,

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 401 (1890).

$d_1' =$ der Dissociationsgrad des Jodids, dessen Gesamtkonzentration jetzt $C_1 - C_2 + X$ ist,

$d_2 =$ derjenige des Trijodids.

Dann erhält man für die totale Konzentration der undissociierten Stoffe und aller Ionen:

$$(1 + d_1')(C_1 - C_2 + X) + (1 + d_2)(C_2 - X) + X,$$

oder:

$$(1 + d_1')C_1 - (d_1' - d_2)(C_2 - X) + X.$$

Man hat also für die Differenz D zwischen den Konzentrationen, vor und nach dem Zusatz des Jods:

$$D = (1 + d_1)C_1 - [(1 + d_1')C_1 - (d_1' - d_2)(C_2 - X) + X]$$
$$= (d_1' - d_2)(C_2 - X) - (d_1' - d_1)C_1 - X. \quad (3)$$

Wenn nun die Affinitätskonstanten eines Jodids und des entsprechenden Trijodids gleich wären, wie Dawson angenommen hat, so hätte man: $d_1 = d_1' = d_2$,

und daraus würde folgen: $D = -X$.

Da X eine positive Grösse ist, so muss D eine negative sein, d. h. der Gefrierpunkt der Lösung muss durch den Zusatz des Jods erniedrigt werden, und in den Fällen, in welchen X sehr klein ist, kann der Gefrierpunkt fast unverändert bleiben, aber eine Erhöhung des Gefrierpunktes ist unmöglich. Dawson hat in Wirklichkeit seine Annahme aus der Beobachtung von Le Blanc und Noyes eingeführt, welche ihm gezeigt hat, dass der Zusatz des Jods keinen erheblichen Einfluss auf den Gefrierpunkt ausübte. Die Erhöhung des Gefrierpunktes ist jedoch eine experimentelle Thatsache, welche der Versuch von Le Blanc und Noyes auch zeigt. Es folgt daraus, dass D eine positive Grösse sein muss, und dies widerspricht der Annahme Dawsons.

Wenn man den Wert von X berechnet mit der thermischen Dissociationskonstante Dawsons bei 13·5°, findet man, dass X kleiner als 1% von C_2 ist, und bei einer Lösung in der Nähe des Gefrierpunktes, mit der ich gearbeitet habe, wird dies noch kleiner sein. X ist also zu klein, um auf den Gefrierpunkt der Lösung einen erheblichen Einfluss auszuüben. Daher kann:

$$(d_1' - d_2)(C_2 - X) - (d_1' - d_1)C_1$$

nicht Null sein, und da X gegen C_2 verschwindet, erhält man:

$$D = (d_1' - d_2)C_2 - (d_1' - d_1)C_1.$$

Nun ist nach meinen Beobachtungen D der Konzentration C_2 proportional und von C_1 unabhängig, und also in meinen Fällen muss $(d_1' - d_1)C_1$ gegen $(d_1' - d_2)C_2$ verschwinden, und $d_1' - d_2$ eine Konstante sein.

Da der Dissociationsgrad eines Elektrolyts durch die Formel $d = \frac{K}{K+T}$[1]) ausgedrückt werden kann, worin K die Affinitätskonstante des Elektrolyts, und T die totale Konzentration von allen Anionen (oder Kationen) in der Lösung ist, müssen wir, um die Veränderung von d kennen zu lernen, diejenige der Konzentration der Anionen betrachten, welche der Zusatz des Jods hervorbringt. Für diese Betrachtung hat man:

	Konzentration der Anionen	Konzentration der undissociierten Stoffe und der Kationen
Vor dem Zusatz des Jods	$d_1 C_1$	C_1.
Nach dem Zusatz des Jods	$d_1'(C_1 - C_2) + d_2 C_2$	C_1.

Wie man sieht, ist die Veränderung der Konzentration der Anionen derjenigen der totalen Konzentration gleich, und die Erhöhung des Gefrierpunktes hat also ihren Ursprung in der Verminderung der Anionenkonzentration. Aus der Erhöhung des Gefrierpunktes kann man sehen, dass diese Veränderung von T kleiner als $10\,\%$ und in den meisten Fällen kleiner als $5\,\%$ ist, und ausserdem, da K hier nicht klein ist, kann man sehr annähernd setzen:

$$d_1 = d_1',$$

und dann erhält man:

$$D = (d_1' - d_2)\,C_2.$$

Betrachten wir nun, ob $d_1' - d_2$ als eine Konstante betrachtet werden kann.

Jodkalium und Jodwasserstoff sind beide sehr starke Elektrolyte, und in den von mir untersuchten Fällen veränderte sich die Verdünnung der Lösung (Liter an Mol) zwischen 1 und 2; daher kann d_1 für jedes Jodid innerhalb der Grenzen der Untersuchungskonzentrationen als konstant angenommen werden. Da d_1', wie oben erwähnt, gleich d_1 angenommen werden kann, kann d_1' dann auch als konstant betrachtet werden.

Für d_1' und d_2 hat man:

$$d_1' = \frac{K_1}{K_1 + T'} \quad \text{und:} \quad d_2 = \frac{K_2}{K_2 + T'},$$

worin K_1 und K_2 die Affinitätskonstanten des Jodids, resp. des Trijodids sind, und T' die Konzentration von allen Anionen ist. Nach meinen Beobachtungen ist K_2 kleiner als K_1, aber die beiden sind von gleicher Ordnung, und wenn daher d_1' als konstant betrachtet werden

[1]) Natürlich hier unter der Annahme, dass das Massenwirkungsgesetz der elektrolytischen Dissociation eines starken Elektrolyts, wenigstens in meinen Konzentrationsgrenzen, anwendbar ist.

kann, kann d_2 wahrscheinlich auch als konstant angenommen werden. Man kann vielleicht auch sagen, dass d_1' und d_2 in geringem Masse sich verändern könnten, ohne dass dadurch die Differenz erheblich verändert würde; denn d_1' und d_2 verändern sich beide in demselben Sinne, wenn T' sich verändert, und die Veränderung der Differenz zwischen d_1' und d_2 ist kleiner als die von d_1' und d_2 selbst. Jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, dass man wenigstens in den von mir untersuchten Fällen theoretisch die folgende annähernde Gleichung erhalten kann:

$$D = C_2 \times \text{(eine Konstante)}.$$

Und dies ist die Beziehung, die ich experimentell gefunden habe.

Es ergab sich, dass d_1 und d_1' und auch $d_1' - d_2$ in meinen Konzentrationsgrenzen als konstant betrachtet werden konnte, und es folgt daraus, dass der Bruch d_1'/d_2 auch eine Konstante sein muss. Wie man aus meinen Beobachtungen sieht, kann d_1'/d_2 doch nicht gleich 1 sein, wie Dawson angenommen hat; dieser Bruch muss grösser als 1 sein und verschieden für die beiden Jodide. Ich werde jetzt untersuchen, ob d_1'/d_2 in von Jakowkin und von Dawson untersuchten Fällen auch als konstant betrachtet werden kann.

Die Verdünnung der Jodwasserstoff- und der Jodkaliumlösungen, welche diese beiden Forscher angewendet haben, veränderte sich zwischen 8 und 32 für die ersten, und zwischen 4 und 32 (Jakowkin[1])) oder 1 und 8 (Dawson) für die zweiten. Die Veränderung der molekularen Leitfähigkeiten zwischen diesen Verdünnungen betrug bei den ersteren etwa 3 % und bei den zweiten etwa 8 % von dem Werte der unendlichen Verdünnung[2]). Obgleich man aus den Leitfähigkeiten den Dissociationsgrad eines starken Elektrolyts nicht messen kann, kann man jedoch aus diesen Zahlen erkennen, dass die Veränderung der Dissociationsgrade nicht gross ist. Da das Verhältnis des Jods gegen Jodid in diesen Fällen nicht grösser war als in meinen Fällen, kann man setzen $d_1 = d_1'$, wie schon oben gezeigt wurde. Man hat auch gesehen, dass man, wenn d_1' konstant ist, d_2 auch als konstant betrachten kann, und da d_1' und d_2 in demselben Sinne sich verändern, kann der Bruch d_1'/d_2, trotz der kleinen Veränderung von d_1' und d_2, ziemlich konstant bleiben. Die Thatsache, welche Dawson beobachtet hat, dass die thermische Dissociationskonstante des Trijodkaliums mit der Zunahme

---

[1]) Jakowkin hat bei der Verdünnung 160 nur eine einzige Beobachtung gemacht, und die Konstante war dabei bedeutend kleiner als in den anderen Fällen; ich habe dies hier nicht in Betracht gezogen.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 724. 734.

der Konzentration des Jodkaliums abnahm, unterstützt meine Betrachtungen. Die Konstante Dawsons ist:

$$k \times \frac{d_2}{d_1'},$$

worin er $d_2/d_1' = 1$ gesetzt hat. Nun hat man:

$$\frac{d_2}{d_1'} = \frac{K_2(K_1 + T')}{K_1(K_2 + T')},$$

und das Differential ist:

$$d\left(\frac{d_2}{d_1'}\right) = \frac{K_2(K_2 - K_1)}{K_1(K_2 + T')^2}\, d\,T'.$$

Da K_1 grösser als K_2 ist, so ist dieser Differentialkoëffizient negativ, d. h. wenn die Veränderung der Konzentration so gross ist, dass d_2/d_1' dadurch erheblich verändert wird, vermindert sich d_2/d_1' mit der Zunahme von T'. Also hat $k \times d_2/d_1'$ die Neigung, sich mit der Zunahme der Konzentration zu verkleinern, wie man aus den Resultaten Dawsons erkennt.

Wie man sieht, befindet sich die Annahme Dawsons, dass die Dissociationskonstanten eines Jodids und des entsprechenden Trijodids gleich sind, in Widerspruch mit meinen Resultaten, und die Konstanten von Jakowkin und Dawson werden etwas kleiner sein, als sie sein sollten. Man kann aus meinen Resultaten den Wert von d_1'/d_2 berechnen, aber ich werde das nicht thun, da meine Zahlen für eine so genaue Berechnung nicht geeignet sind. Ich werde hier nur erwähnen, dass d_1'/d_2 grösser ist für Jodwasserstoff als für Jodkalium, und dass die thermische Dissociationskonstante für Trijodwasserstoff vielleicht etwas grösser sein wird als die des Kaliumsalzes, wenn man diesen Bruch in Betracht zieht. Die letzte Beziehung scheint mir wahrscheinlicher als die umgekehrte, die man erhält, wenn man $d_1'/d_2 = 1$ setzt.

Zum Schlusse ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, und auch Herrn Dr. Ernst dafür meinen herzlichsten Dank auszusprechen, dass sie so liebenswürdig waren, die vorliegende Abhandlung durchzusehen und mir darüber wichtige Bemerkungen zu machen.

Über das Endlichkeitsproblem in der Chemie.

Zweite Antwort auf Bemerkungen des Herrn Prof. E. Study[1].

Von

W. Alexejeff.

In meiner ersten Note[2]) habe ich ganz bestimmt die Bedeutung der symbolischen Invariantentheorie für die Chemie bezeichnet. In derselben Note gab ich auch die Antwort Herrn Prof. Study auf seine Frage: „Was bedeuten invariantentheoretische Identitäten für die Chemie?" und erklärte ihm, welches „Gegenstück" in der Invariantentheorie einem chemischen Element mit mehreren verschiedenen Valenzen entspricht.

In der gegenwärtigen Note will ich folgende von meinem geehrten Gegner neu aufgeworfenen Fragen beantworten:

> „Worin die geheimnisvolle Beziehung des Endlichkeitsproblems liegen soll, erfahren wir nicht . . . . . ."
>
> „Und wer kann sagen, ob auch nur ein von dem Gordanschen Problem verschiedenes, aber diesem irgendwie verwandtes Problem existiert, das für die Chemie Bedeutung hätte?"

Auf diese Fragen werde ich mir erlauben, meine möglichst ausführliche Antwort in weiteren Zeilen vorzulegen.

Im Jahre 1856 haben Cayley und Sylvester bemerkt, dass die algebraischen Formen der ersten vier Grade eine endliche Anzahl der irreduzibelen In- und Kovarianten besitzen, wodurch ihre anderen (unendlich vielen) In- und Kovarianten als ganze rationelle Funktionen sich darstellen lassen. Im Jahre 1868 hat Herr Prof. Gordan mit Hilfe der symbolischen Rechnung bewiesen, dass jede binäre Form eine endliche Anzahl (ein volles System) der irreduzibelen In- und Kovarianten besitzt, und eine Methode gegeben, dieses volle System zu konstruieren.

Diese wichtigen Untersuchungen von Herrn Prof. Gordan (das Gordansche Endlichkeitsproblem) dienten bisher als Grundlage für

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 5 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **36**, 6 (1901).

die weitere Entwickelung nicht nur der symbolischen Invariantentheorie, sondern auch der allgemeinen Theorie der algebraischen Funktionen: daher hat sich eine sehr allgemeine Theorie der algebraischen Funktionenkörper oder die Arithmisation der algebraischen Funktionen entwickelt. Andere Mathematiker untersuchten noch verschiedene andere volle Systeme der irreduzibelen In- und Kovarianten, welche sich durch ihre Irreduzibilitätsbegriffe von dem Gordanschen und voneinander unterscheiden. Wir haben das Hemitsche (das volle System der associierten Invarianten), das Aronholdsche und das Hilbertsche. Die Irreduzibilitätsbegriffe in diesen vollen Systemen gründen sich entsprechend auf die rationellen, die allgemeinen algebraischen und die ganzen algebraischen Funktionen, ebenso wie der Gordansche Irreduzibilitätsbegriff sich auf die ganzen rationellen Funktionen gründet.

Alle diese Endlichkeitsprobleme enthalten folgende gemeinsamen Fragen:

I. Ist die Anzahl der irreduzibelen Formen endlich?

II. Welche Anzahl der Formen enthält das volle System?

III. Wie kann die wirkliche Aufstellung des vollen Systems ganz systematisch ausgeführt werden?

In dem Gordanschen Endlichkeitsproblem haben wir gegenwärtig eine allgemeine Lösung nur für die erste von diesen Fragen; dieselbe ist im Jahre 1890 von Herrn Prof. Hilbert gefunden worden. Die anderen zwei Fragen sind nur für einige Einzelfälle gelöst worden, und ihre allgemeinen Lösungen dürfen wir nur von der Zukunft (nach Study von der „blauen Zukunft“) erwarten.

Wollen wir jetzt eine empirische Formel

$$C_m H_n O_p N_q$$

betrachten, wo C ein vierwertiges Kohlenstoffatom, H ein einwertiges Wasserstoffatom, O ein zweiwertiges Sauerstoffatom und N ein fünfwertiges Stickstoffatom bezeichnen.

Alle chemischen Verbindungen, welche zu dieser empirischen Formel gehören und bloss durch ihre Atomverkettungen oder Strukturen voneinander sich unterscheiden, heissen Isomere. Es liegt uns ein interessantes formal-chemisches Endlichkeitsproblem vor, welches aus den folgenden drei Fragen besteht:

I. Ist die Anzahl der Isomeren endlich?

II. Welche Anzahl von Isomeren enthält ihr volles System?

III. Wie kann die wirkliche Aufstellung des vollen Systems ganz systematisch ausgeführt werden?

Alle diese Fragen in Bezug auf die Strukturformeln der Isomeren sind rein mathematische Fragen. Nur die erste ist auf Grundlage der Erfahrung zu beantworten, nämlich daher, dass die Anzahl der Isomeren eine endliche ist, da die Veränderlichkeit der Valenzen eines Atoms begrenzt ist. Die elementarsten, mathematischen Mittel, welche man bisher hierzu anwandte, reichen zu einer allgemeinen Lösung der zwei letzten Fragen, die bei den Untersuchungen der komplizierten chemischen Verbindungen unbedingt notwendig wird, nicht aus.

In diesem formal-chemischen Endlichkeitsproblem giebt es einen bestimmten Irreduzibilitätsbegriff: das volle formal-chemische System muss nichtzerfallende Isomere enthalten. Die zerfallenden Isomeren sind singuläre Lösungen dieses Problems. Z. B. ist die mechanische Mischung von zwei Verbindungen $C \equiv H_4$ und $O_2 \equiv N - (OH)$ ein zerfallendes Isomer aus dem vollen Systeme CH_5O_3N, oder eine singuläre Lösung des formal-chemischen Endlichkeitsproblems in Bezug auf die empirische Formel CH_5O_3N.

In den Symbolen der Invariantentheorie wird dieses volle formal-chemische System durch die möglichen, nur Klammerfaktoren enthaltenden und nicht zerfallenden (in algebraische Produkte) Faltungsprodukte von m Formen c_x^4, — n Formen h_x, — p Formen o_x^2 und q Formen n_x^5 dargestellt.

Also, dieses von uns betrachtete formal-chemische Endlichkeitsproblem ist mit dem folgenden invariantentheoretischen Problem identisch: Es sei ein Formensystem gegeben:

$$\begin{array}{l} c_{1x}^4,\ c_{2x}^4,\ c_{3x}^4,\ \ldots\ldots\ c_{mx}^4; \\ h_{1x},\ h_{2x},\ h_{3x},\ \ldots\ldots\ h_{nx}^2; \\ o_{1x}^2,\ o_{2x}^2,\ o_{3x}^2,\ \ldots\ldots\ o_{px}^2; \\ n_{1x}^5,\ n_{2x}^5,\ n_{3x}^5,\ \ldots\ldots\ n_{qx}^5, \end{array}$$

und man will das volle System von allen simultanen Invarianten erster Ordnung in Betreff der Koëffizienten jeder gegebenen Form, welche (Invarianten) symbolisch durch nicht zerfallende (im Sinne der algebraischen Multiplikation [1])) Faltungsprodukte darstellbar sind, aufstellen.

Beim gegenwärtigen Zustande der Invariantentheorie kann man diesem Problem noch keine allgemeine Lösung geben, aber wir Mathematiker können die Hoffnung, für diese und andere ähnliche Probleme der Invariantentheorie vollkommene Lösungen zu finden, nicht aufgeben.

[1]) Die im oberen Beispiel (für das volle System CH_5O_3N) betrachtete singuläre Lösung wird in den Symbolen der Invariantentheorie durch das Produkt: $(ch)^4 . (n\, o_1)^2 (n\, o_2)^2 (n\, o_3) (o_3\, h')$ dargestellt.

Ebenso sind viele astronomische Probleme auf Differentialgleichungen reduziert worden, deren Integrationen nach und nach von den Mathematikern geliefert werden.

Nach Aufstellung des vollen formal-chemischen Isomerensystems erscheint ein neues Endlichkeitsproblem: welche Isomere des vollen formal-chemischen Systems muss man tilgen, um das volle reell-chemische System von Isomeren zu erhalten?

Hier kann die symbolische Invariantentheorie beinahe nichts helfen, nur vielleicht in didaktischer Beziehung. Dieses Problem ist unzweifelhaft sehr wichtig, aber von theoretischer Seite gar zu schwer, und ihre allgemeine Lösung wird den Chemikern gehören.

Das volle reell-chemische System hängt von mehreren Bedingungen ab, hauptsächlich von den zwei: Temperatur und Druck. In bestimmten Temperatur- und Druckgrenzen giebt es natürlich ein eigenes volles reell-chemisches Isomerensystem. Vielleicht kann bei günstigsten Temperatur- und Druckgrenzen ein ganzes formal-chemisches System existieren. Und umgekehrt, bei sehr hohen Temperaturen können, wie man annehmen darf, keine chemischen Verbindungen mehr existieren. Also kann in jedem Falle die Anzahl der Isomeren des vollen formal-chemischen Systems als die maximale Anzahl der Isomeren des vollen reell-chemischen Systems angenommen werden.

Die Tilgungsregeln für die formal-chemischen Isomeren haben jetzt noch keine bestimmte Gestalt und sind natürlich in diesem Sinne weit von den vollkommenen Tilgungsmitteln der symbolischen Invariantentheorie, nämlich von deren Identitäten. Doch kann man sich hierüber nicht wundern, da die Bedingungen stabiler Zustände verschiedener Isomeren von ihrer rein faktischen Seite nur selten der Gegenstand von experimentellen Untersuchungen gewesen sind.

Jurjew (Dorpat), August 1901.

Referate.

67. Die Absorption. 5. Abhandlung. **Die Absorption von *HCl* und *KCl* aus wässeriger Lösung durch kolloidales Zinnoxyd** von J. M. van Bemmelen unter Mitwirkung von Dr. E. A. Klobbie (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 111—127. 1900). Die Versuche über die Absorption der genannten Stoffe durch die kolloidale sogenannte Metazinnsäure stehen im Einklang mit früheren Ergebnissen des Verf., welche die Absorption von krystalloidalen Stoffen aus ihren Lösungen durch Kolloide betrafen.

Speziell für Salzsäure hat sich ergeben, dass die Konzentration des Kolloids an *HCl* vielmal grösser ist als die der wässerigen Phase, auch dann, wenn alles im Kolloid absorbierte Wasser ($2.2\,H_2O$) als Lösungswasser betrachtet wird. Der Absorptionsfaktor: $\frac{\text{Konz. Kolloid}}{\text{Konz. Lösung}}$ ist in dem untersuchten Gebiet von 0·57—84·38 mg.-Mole *HCl* auf 1 g-Mol Wasser der Lösung eine Funktion der Gleichgewichtskonzentration. Mit zunehmender Konzentration nimmt der Faktor stark ab. In höheren Konzentrationsgebieten der Säure macht sich die Veränderung, resp. Lösung des Gels in störender Weise geltend.

Für die untersuchten Salze K_2SO_4, KNO_3 und *KCl* besteht ein Unterschied, indem Metazinnsäure für ersteres ein ausgesprochenes Absorptionsvermögen besitzt. Bei KNO_3 und *KCl* ist die Konzentration im Kolloid wenig von der der wässerigen Phase verschieden, und der Faktor ändert sich auch wenig mit zunehmender Endkonzentration der Lösung an Salz, die zwischen 0·98 und 79·8 mg.-Mole auf 1 g-Mol Wasser der Lösung betrug. Es bleibt noch fraglich, ob Metazinnsäure für diese beiden Salze ein spezifisches Absorptionsvermögen besitzt (der Faktor > 1 ist), weil sich zunächst noch nicht darüber entscheiden lässt, ob alles, resp. welcher Bruchteil des Wassers im Kolloid als Lösungswasser in Rechnung zu bringen ist. *W. Böttger.*

---

68. Die Absorption. 6. Abhandlung. **Die Absorption von Stoffen aus Lösungen** von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 321—372. 1900). In der Einleitung fasst der Verf. die Erfahrungen zusammen, die man über Absorptionsverbindungen und über die Bedingungen ihrer Zusammensetzung hat. Unter dieser Klasse werden Verbindungen nach keinen einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Kolloiden und gewissen Flüssigkeiten verstanden. Es wird begründet, dass es sich bei der Bildung und Zerstörung derselben um erhebliche Energiebeträge handelt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen führen zu der Annahme, dass der Druck der Flüssigkeitsschichten verschieden, von innen nach aussen abnehmend, ist, derart, dass der Druck der Grenzschicht den Druck in der damit im Gleichgewicht stehenden Gasphase repräsentiert. Für die Absorptionserscheinungen bei porösen Stoffen: Kohle, Kaolin, gelten analoge Betrachtungen.

Eine scharfe Trennung der Erscheinungen bei Kolloiden und porösen Kör-

pern hält der Verf. für undurchführbar, und er benutzt deshalb den Begriff Absorption in einem weiteren als dem üblichen Sinne, wonach dieser auf homogene Zustände angewendet wird, während unter Adsorptionen solche Zustände verstanden werden, bei denen es sich um Oberflächenwirkungen handelt. Die Frage, inwieweit es sich um Absorptionen oder Adsorptionen handelt, kommt auf die Definition des Unterchiedes der Grössenverhältnisse hinaus, die zwischen den Schichten des festen und denen der absorbierten Flüssigkeit bestehen. In der Unmöglichkeit, mit Sicherheit darüber zu entscheiden, liegt der Grund für den weiteren Sinn des Begriffs. Ähnliche Gesetze wie für die Teilung eines löslichen Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen gelten jedenfalls auch für die Teilung eines gelösten Stoffes zwischen einem absorbierenden Körper und der damit im Gleichgewicht stehenden Lösung. Es werden hierfür drei Fälle unterschieden. 1. Die Konzentration im Kolloid (C'') ist grösser als die der Lösung (C'). Beispiele sind die Aufnahme von Br, J, Säuren, Basen und Farbstoffen aus verschiedenen Lösungsmitteln durch Kohle, ferner die Verteilung von Säuren, Basen und Salzen zwischen Wasser und Hydrogelen von Al_2O_3, SnO_2 und MnO_2. 2. $C'' = C'$. In diesem Falle, der wohl beim Kieselsäuregel für Säuren und Alkalisalze zutrifft, macht sich die Unsicherheit geltend, die hinsichtlich des Teils von Wasser des Hydrogels, der als Lösungswasser in Rechnung zu bringen wäre, besteht (siehe vorherg. Ref.). Der 3. Fall: $C'' < C'$ der negativen Absorption trifft auf die Systeme: Kohle, resp. Kaolin und wässerige Lösungen von $NaCl$, Na_2SO_4, KCl, NH_4Cl zu.

Über Absorptionsverbindungen zwischen zwei oder mehreren Kolloiden, resp. amorphen porösen Körpern und Kolloiden, die jedenfalls eine wichtige Rolle spielen, z. B. beim Färben und Gerben, lässt sich auf Grund der bekannten Thatsachen nichts aussagen, doch glaubt der Verf., dass sich viele Verbindungen zwischen Kolloiden, die bei Fällungen entstehen, z. B. Schwefelselenium, als Absorptionsverbindungen in unbestimmten Proportionen erweisen werden.

Die Beobachtungen, die über die Absorption von Krystalloiden aus homogenen Lösungen, z. B. beim Fällen eines Hydrosols durch Elektrolyte, vorliegen, und die hier zusammengestellt sind, lassen noch keine sichere Beurteilung der Beteiligung zu, die die Absorption an der Gelbildung hat.

In einem weiteren Abschnitt behandelt der Verf. die Abhängigkeit der Absorption von krystalloiden Stoffen von der Art und dem Bau des Kolloids, der Art der Lösung, der Art des gelösten Stoffes, dem Zustand der Moleküle des gelösten Stoffes und von der Temperatur. Hierüber lassen sich keine Gesetzmässigkeiten angeben, und wegen der angeführten Beobachtungen und daran geknüpfter Vermutungen muss auf das Original verwiesen werden. Speziell für die Annahme, dass Ionen stärker absorbiert werden, fehlen nach dem Verf. begründende Thatsachen.

Für die Beziehung zwischen der Absorption gelöster Stoffe und der Zeit scheinen ähnliche Verhältnisse zu bestehen wie für die reine Flüssigkeit. Die Bedeutung des Absorptionsfaktors und seine Beziehung zur Konzentration des gelösten Stoffes bildet den Inhalt eines Abschnittes, in welchem besonders auf die analogen Verhältnisse bei der Absorption durch amorphe, resp. poröse Substanzen hingewiesen wird. Hierher gehört z. B. die Färbung der Seide durch gewisse Farbstoffe, wobei irrtümlich vielfach die Bildung fester Lösungen angenommen wird.

Bei der Absorption von zwei Stoffen aus Lösungen sind zahlreiche Fälle be-

kannt, bei denen eine gegenseitige Beeinflussung der absorbierten Stoffe eintritt. Diese ist natürlich an gewisse Konzentrationsgrenzen gebunden. Die Erscheinung macht sich z. B. darin geltend, dass $AlCl_3$ aus SiO_2-Hydrogel, resp. H_2SO_4 aus MnO_2-Hydrogel durch eine Lösung von KCl, resp. K_2SO_4 erfolgreicher ausgewaschen wird als durch Wasser. Chemische Vorgänge spielen in derartigen Fällen eine erhebliche Rolle. Hiervon sind Substitutionsvorgänge genauer untersucht, die für den Ausgleich der Konzentrationen der im Humus absorbierten Salze von Bedeutung sind. Viele Fälle von Absorptionen stehen mit Hydrolyse in Zusammenhang. Die zahlreichen Beobachtungen, in denen Salze aus starken Basen und Säuren durch Hydrogele zerlegt werden, lassen noch keine gesetzmässige Deutung zu. Von Interesse ist die Vermutung des Verf., dass die Bildung von HCl im Magen mit der Absorption von KOH durch ein Kolloid der Labdrüsen zusammenhängt.

Zum Schluss geht der Verf. noch auf die Erscheinungen ein, die eine Beurteilung der Änderung der Absorption durch Modifikation des Gewebebaues und durch Übergang in den krystallinischen Zustand ermöglichen. *W. Böttger.*

---

69. Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze von F. Quincke (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 220—221. 1900). Der Verf. sieht in den Ergebnissen von Helfenstein (Ref. 62) eine Bestätigung der früher geäusserten Ansicht, dass die Abweichungen vom Faradayschen Gesetze bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf entstehende Gegenströme und steigende Leitfähigkeit zurückzuführen sei. Im besonderen weist er auf die Möglichkeit des Überganges von Leitern zweiter zu solchen erster Klasse hin. *W. Böttger.*

---

70. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze von Richard Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 222—224. 1900). Der Verf. widerlegt die von Quincke (s. vorhergehendes Referat) aus den Versuchen von Helfenstein gezogenen Schlüsse. Nach den erzielten Stromausbeuten kann der etwaige Einfluss metallischer Leitung bei der Trennung des Kathoden- und Anodenraumes nur ausserordentlich klein sein. Versuche über den Einfluss der Metallnebel auf das Leitvermögen haben bisher noch zu keiner Entscheidung geführt. *W. Böttger.*

---

71. Über die Legierungen von Antimon und Zinn von W. Reinders (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 113—125. 1900). Die Ergebnisse sind aus Erstarrungspunktsbestimmungen nach der Methode von Roberts-Austen und aus den Befunden der mikroskopischen Struktur der Legierungen abgeleitet worden. Die Erstarrungstemperatur von Legierungen zwischen 0—8% Sb liegen zwischen 232—243°. Die Krystalle haben dieselbe Gestalt wie Sn und sind Mischungen zwischen beiden Metallen. Aus Schmelzen mit mehr als 8% Sb scheiden sich Würfel aus, denen wahrscheinlich die Zusammensetzung $SbSn$ zukommt. Zwischen 273 und 310° scheiden sich aus Schmelzen mit 10—20% Kuben und Mischkrystalle aus. Die Erstarrungspunkte von Gemischen mit 20—50% Sb liegen zwischen 310 und 430°, über die Natur der festen Phase lässt sich nur sagen, dass neben den Würfeln eine neue Verbindung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Sb_4Sn_3, resp. Sb_5Sn_4 auftritt. Bei Überschreitung der Zusammensetzung von 50%

Sb finden sich neben diesen Krystallen noch solche vom Sb-Typus, die sich in dem ganzen Gebiete bis zum Antimon zwischen 430—622° ausscheiden. Die sichere Beurteilung derartiger Ergebnisse wird durch den Umstand beeinträchtigt, das als Folge rascher Abkühlung häufig instabile Gebilde vorliegen. *W. Böttger.*

---

72. Das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride von W. Reinders (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 126—145. 1900). Die Gleichgewichtsbestimmungen wurden zunächst auf chemischem Wege durch Schütteln von Zn, resp. Pb mit geschmolzenen Salzgemischen bei 515° in zugeschmolzenen Röhren und durch Analysieren des erkalteten Regulus ausgeführt. Das Ergebnis dieser Versuche ist, dass mit einer Salzmischung mit mehr als 0·1% $PbCl_2$ nur ein Regulus, der fast reines Blei ist, dauernd koëxistent ist. In dem Regulus, der mit dem 4% Bleichchlorid enthaltenden Chloridgemisch im Gleichgewicht ist, ist Zn analytisch nicht mehr nachweisbar. Aus dem Grunde, dass das Gebiet, in welchem neben den gescholzenen Chloriden auch Reguli mit grösseren Zn-Gehalten koëxistent sind, sehr klein ist, konnten die Verhältnisse auf diesem Wege nicht genauer bestimmt werden.

Zur Begründung dieser Befunde wurden Ketten gemessen, die einerseits aus Pb/Bleichlorid, andererseits aus Pb-Zn-Mischungen gegen Mischungen von Blei- und Zinkchlorid bestanden. Befindet sich an der anderen Elektrode zunächst auch reines Pb, aber ein wechselnder Zusatz von $ZnCl_2$ im Chloridgemisch, so steigt die Spannung der Kette an. Dies findet so lange statt, bis der Gehalt des Regulus an Zn 11% und der des Elektrolyts an $ZnCl_2$ 99·9% beträgt. Mit dem Elektrolyt dieser Zusammensetzung ist nun weiter ein Metallgemisch mit 97% Zn im Gleichgewicht. Daher zeigen Ketten, deren andere Elektrode in Bezug auf ihre Zusammensetzung in diesen Grenzen schwankt, dieselbe elektromotorische Kraft. An diesen horizontalen Zweig, wenn die Potentiale als Ordinaten, die Zusammensetzungen als Abscissen gezeichnet werden, schliesst sich das Gebiet, in welchem Metallgemische mit mehr als 97% Zn gegen Chloridgemische mit mehr als 99·9% $ZnCl_2$ die andere Seite der Kette bilden.

An der Hand dieser Ergebnisse müsste es möglich sein, den Erfolg der Elektrolyse bei unendlich kleiner Stromstärke und bekannter Zusammensetzung des Elektrolyts unter der Voraussetzung genügend raschen Konzentrationsausgleichs an der Elektrode zu bestimmen. Die vom Verf. bei 0·5 und 1 Amp. Stromstärke vorgenommenen Versuche zeigen nun, dass es möglich ist, bei nicht strenger Innehaltung der angegebenen Bedingungen die Metalle in einem anderen Verhältnisse als dem des Gleichgewichts zu erhalten. Mit Annäherung an einen umkehrbaren Vorgang, Vergrösserung der Berührungsdauer des Metalls mit dem Elektrolyt, ändert sich das ausgeschiedene Metall in dem dem Gleichgewicht entsprechenden Sinne.

W. Böttger.

---

73. Über Ammoniumamalgam von Alfred Coehn (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 430—435. 1900). Um die Unsicherheiten, die hinsichtlich der metallischen Natur des Ammoniums nach den Versuchen von Landolt und Le Blanc bestehen, zu beseitigen hat der Verf. die Zersetzungsspannung von Ammoniumsalzen bei Verwendung einer Quecksilberkathode bestimmt. Es konnte in Analogie mit den Verhältnissen bei den Alkalimetallen ein Knickpunkt bei 1·24 Volt, unterhalb des-

jenigen der Wasserstoffentladung beobachtet werden, der ein Kennzeichen für die Amalgambildung ist.

Der Misserfolg bei dem Landoltschen Versuch, ein edleres Metall aus einer Salzlösung durch Ammoniumamalgam zu reduzieren, hat seinen Grund in der zu hohen Temperatur, bei welcher die Versuche ausgeführt wurden. Die Reduktion des Metalles gelingt schon bei 0° beim Kupfer, Kadmium und Zink, bei welchem schwerlich der Einwand noch erhoben werden könnte, dass der entwickelte Wasserstoff das Reduktionsmittel ist. *W. Böttger*

74. Zur Kenntnis der Amalgame von W. Kerp und W. Böttger (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 1—71. 1900). Das Verfahren bestand, wie bei den früheren Versuchen von K. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 284) in der Bestimmung der Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase, die sich bei gegebener Temperatur ins Gleichgewicht gesetzt hatten, nachdem sowohl von einer übersättigten flüssigen Phase, wie von einem festen Amalgam mit höherem Gehalt und Quecksilber ausgegangen worden war. Es zeigte sich dabei, dass die Zusammensetzung der festen Phase in einem ziemlich weiten Temperaturbereich unveränderlich bleibt, während die der flüssigen Phase sich stetig ändert. An gewissen Temperaturpunkten, die sich mit ziemlicher Annäherung bestimmen liessen, ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers plötzlich, um wieder über ein gewisses Gebiet als Phase konstanter Zusammensetzung zu erscheinen. Es liegen jedoch auch Andeutungen vor, dass in dem Temperaturgebiet von 0—100° Fälle vorkommen, in denen das Metall mit Quecksilber feste Lösungen bildet. Bei den Erdalkaliamalgamen, namentlich bei den Baryumamalgamen machen sich Übersättigungserscheinungen in störender Weise geltend, die auch beim Impfen mit Krystallen nur langsam verschwinden. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Metalle folgende:

Vom Natrium existiert von 0—40·5° $NaHg_6$, von dieser Temperatur an bis etwa 150° $NaHg_5$. — Lithium bildet bis 100° ein Amalgam $LiHg_5$. — Von KHg_{14} liegt die obere Existenzgrenze bei etwa 0°. Von 0 bis 71, resp. 73° krystallisiert KHg_{12}, und an dieses schliesst sich ein enges Gebiet, in dem wahrscheinlich KHg_{10} der Bodenkörper ist. Oberhalb 75° scheint die feste Phase ihre Zusammensetzung stetig zu ändern. — Rubidium bildet unterhalb 0° $RbHg_{12}$; es bleibt noch unentschieden, ob oberhalb 0° die Amalgame $RbHg_{11}$, resp. $RbHg_{10}$ existieren, oder ob sich die Zusammensetzung der festen Phase stetig ändert. — $SrHg_{12}$ existiert bis 30°, darüber ist die feste Phase stetig veränderlich. — $BaHg_{13}$ existiert bis 30°, von 30—100° $BaHg_{12}$. Von Kadmium ist die Verbindung Cd_2Hg_7 von 0—44° beständig, oberhalb 44° ist die feste Phase offenbar eine Lösung. *W. Böttger.*

75. Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen von F. W. Küster und A. Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 424—444. 1900). Durch diese Versuche wird die von Ostwald (**29**, 340) geäusserte Ansicht begründet, dass die Abweichungen bei der Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Ferriion auf die Bildung eines komplexen Eisensulfations zurückzuführen sind. Über die Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Störung wurde schon berichtet. Ausser den Bestätigungen der früheren Angaben enthält die Abhandlung Belege für die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um die Bildung des Eisensulfations zu vermeiden, resp. einzuschränken.

Die Bedingungen bestehen im Fällen in der Kälte oder im Fällen einer heissen Baryumsalzlösung mit einem kalten Gemisch von Ferrisalz und Schwefelsäure. — Mit der Verdünnung der Lösung beim Fällen in der gewöhnlichen Weise geht der Fehler zurück. Durch Vermehrung der Konzentration des Wasserstoffions nimmt der Fehler erheblich ab, aber die einzelnen Versuche zeigen weniger regelmässige Fehler.

Durch Reduktion zu Ferroion mittels Zink und darauffolgendes Fällen kann zwar der von der Bildung des Ferrisulfations herrührende Fehler beseitigt werden, doch macht sich dann ein Gehalt der Niederschläge an Zink in störender Weise geltend; die Anwendung eines anderen Reduktionsmittels würde auch nicht zum Ziele führen, da Ferrosalz allein auch Fehler bedingt. In einer späteren Mitteilung (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**, 319—322. 1900) wenden sich die Verff. gegen einige von Richards (**36**, 623) beregte Punkte und legen dar, dass die bisher bekannten Erscheinungen für die Annahme der Okklusion des Baryumferrisulfats und nicht des basischen Produktes der Hydrolyse des Ferrisulfats sprechen.

W. Böttger.

---

76. Zur Kenntnis des Platintetrachlorids von A. Miolati (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **22**, 445—465. 1900). Den Gegenstand der Untersuchung bildet die Frage nach der Zusammensetzung und der Basizität der Säure, die beim Auflösen von Platintetrachlorid in Wasser entsteht. Die Frage nach der Basizität konnte mit Hilfe der von Kohlrausch (Wied. Ann. **26**, 225) benutzten Methode, welche auf der Beobachtung der Veränderung der Leitfähigkeit bei Zusatz wachsender Mengen Säure beruht, dahin beantwortet werden, dass die Säure zweibasisch ist, und dass nur ein Verbindungsgewicht Wasserstoff den Charakter einer starken Säure hat. — Auf Grund der Zusammensetzung fester Salze konnte kein neuer Anhaltspunkt für eine Entscheidung zwischen den Formeln $PtCl_4O.H_2$ und $PtCl_4.(OH)_2.H_2$ beigebracht werden.

Die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit der Lösungen deutet der Verf. in der gleichen Weise wie J. Wagner (**28**, 66). Als Ausdruck der Beziehungen zwischen den verschiedenen chlorhaltigen Säuren schlägt der Verf. unter Bezug auf die Säure $PtO_2H_2 + xH_2O$, für die Säuren H_2PtCl_6, $PtCl_4(OH)_2.H_2$, resp. $PtCl_2O_2H_2$ die Benennungen: Hexa-, Tetra-, resp. Dichloroplatinsäure vor. Das Tetrachlorid hat die Funktion eines Säureanhydrids.

W. Böttger.

---

77. Über wässerige Zinnchloridlösungen von Wl. v. Kowalevsky (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 1—24. 1900). Die mitgeteilten Versuche erstrecken sich auf die Verfolgung der Änderung des Zustandes des Systems $SnCl_4$ + Wasser mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen durch Leitfähigkeitsmessungen und auf die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes, der sich nach längerem Erhitzen — von beiden Seiten des Vorganges: $SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH) + 4HCl$ ausgehend — einstellt. Der Einfluss des Zusatzes von HCl, resp. Chlorion äussert sich in dem zu erwartenden Sinne. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden ferner durch Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung und zur Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration durch Messungen der Methylacetatkatalyse vervollständigt. Eine strenge zahlenmässige Deutung der Ergebnisse ist auf Grund des mitgeteilten Materials nicht durchführbar. Im besonderen sind die Rolle der Bildung des komplexen

Ions $SnCl_6$ und der aussergewöhnlich grosse Einfluss der Nichtelektrolyte $SnCl_4$ und $Sn(OH)_4$ auf die Leitfähigkeit, der sich aus den Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen ergiebt, noch weiter aufzuklären. Bei höheren Temperaturen ist der Grad der Hydrolyse kleiner als bei niederen. *W. Böttger.*

---

78. Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma von F. Förster und F. Jorre (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **23**, 158—219. 1900). Die sehr umfangreiche Abhandlung bildet im Anschluss an die früheren (**29**, 355 u. **33**, 376) aus dem Dresdener Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten einen bemerkenswerten Beitrag zur Aufklärung der komplizierten Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen und daher der Bedingungen, unter welchen bestimmte Produkte erhalten werden können. Speziell in dieser Arbeit wird die Frage des Einflusses eines Diaphragmas auf die Ausbeute an Chlor, resp. Alkalilauge behandelt. Der Einfluss des Diaphragmas besteht in der Einschränkung, resp. Verzögerung des Ausgleichs der in den getrennten Elektrodenräumen vorhandenen, resp. sich infolge des Stromdurchgangs ausbildenden Konzentrationsverschiedenheiten, und zwar handelt es sich im einzelnen um den Einfluss des Diaphragmas auf die unabhängig vom Stromdurchgang stattfindende Diffusion, ferner auf die Überführungserscheinungen und die Erscheinungen der Endosmose. Der Erfolg der ersteren Vorgänge besteht in einer Verminderung, der des letzteren in einer Erhöhung der Stromausbeute an Alkali. Die Versuche, die mit Platiniridiumanoden und mit Diaphragmen aus Pukallscher Thonmasse gemacht wurden, bestätigen im allgemeinen die Erwartungen, die sich aus der Betrachtung der einzelnen Einflüsse und Vorgänge angeben lassen. Auf die Wiedergabe der Einzelheiten, der analytischen Methoden und der vom praktischen Standpunkte aus wichtigen Ergebnisse, muss der Kürze wegen verzichtet werden.

Die Versuche mit Kohlenanoden haben das Resultat ergeben, dass die Zersetzung der Kohlenanoden auf die Einwirkung unterchloriger Säure zurückzuführen ist, die durch Zusatz von Salzsäure in dem dem Eindringen von Alkali durch das Diaphragma entsprechenden Betrage leicht beseitigt werden kann. — Ein weiteres, mit bekannten Verhältnissen in Einklang stehendes Ergebnis ist die Verschiedenheit der Ausbeute der elektrischen Energie bei Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösung, und zwar zu Ungunsten des ersteren. *W. Böttger.*

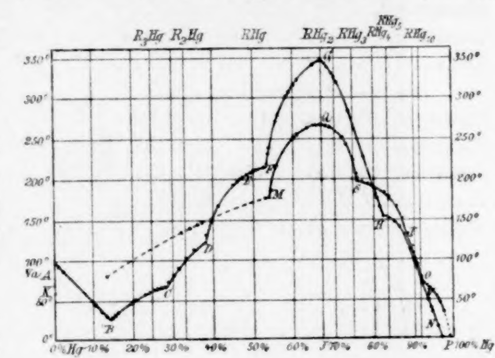
---

79. Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums von Moritz Eckhardt und Edmund Gräfe (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 378—382. 1900). An einem reinen durch Reduktion von Karbonat mittels Magnesium erhaltenen Cäsium haben die Verff. folgende Konstanten bestimmt:

Dichte des flüssigen *Cs* bei 40°: 1·827; bei 27°: 1·836,
Dichte des festen *Cs* bei 26°: 1·886,
Erstarrungspunkt 26·37°,
Elektrische Leitfähigkeit bei 27°: 3·63 (*Ag* = 100),
Spezifische Wärme: 0·04817,
Atomwärme 6·406,
Schmelzwärme pro 1 g 3·73 Kal.,
Kontraktion beim Erstarren 0·02627 für 1 ccm,
Ausdehnungskoëffizient: 0·0003948. *W. Böttger.*

---

80. Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle von N. S. Kurnakow (Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439—462. 1900). Die experimentellen Ergebnisse der Versuche, die sich auf Natrium- und Kaliumamalgam beziehen, sind in beistehender Fig. wiedergegeben. Die Zusammensetzung (Abscisse) bezieht sich auf die flüssige Phase, aus der sich die Krystalle ausschieden. Als „Schmelztemperatur" wurde diejenige angesprochen, bei der sich aus der geschmolzenen Masse Krystalle bildeten.



Zwischen A und B krystallisiert reines Na, im Punkte B ein eutektisches Gemisch von Na und Na_nHg ($n < 2{\cdot}5$), welches wahrscheinlich der Bodenkörper im Gebiete BC ist. Zwischen den Punkten DE krystallisiert ein Amalgam, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $NaHg$ zukommt. Bei 209·7° zerfällt dasselbe unter Bildung eines Amalgams mit der Zusammensetzung zwischen $NaHg$ und $NaHg_2$, welches Bodenkörper im Gebiete FGH ist. Vom Punkte H an ist jedenfalls ein Amalgam $NaHg_n$ ($5 > n > 2$) Bodenkörper. Der Schmelzpunkt für $NaHg_2$ liegt bei 346°; der für KHg_2 bei 269·8°. Das Gebiet der an Kalium reichen Amalgame ist nicht genauer untersucht. Die Bodenkörper für die andere Seite der Kurve sind zwischen ST: KHg_n ($3{\cdot}28 > n > 2$, KHg_3), zwischen T und O: KHg_n ($6{\cdot}8 > n > 3{\cdot}28$, KHg_5 oder KHg_6) zwischen O und P: KHg_n ($10{\cdot}5 > n > 6{\cdot}3$, KHg_{10}). Der letztere Wert steht im Widerspruch mit den Angaben von Kerp. Ausser diesen Legierungen wurden noch solche zwischen Natrium mit Kadmium, Blei und Wismut untersucht. Bei diesen finden ähnliche Verhältnisse statt; die Legierungen mit den höchsten Schmelzpunkten entsprechen den Verbindungen: $NaCd_2$ (395°), Na_2Pb (420°) und Na_3Bi (720°).

W. Böttger.

---

81. Über einige komplexe Silbersalze von Karl Hellwig (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 157—188. 1900). Durch diese vom Standpunkte der Abegg-Bodländerschen Theorie der Elektroaffinität unternommene Untersuchung soll experimentelles Material zur Beantwortung der Frage beigebracht werden, wie stark die „Tendenz" zur Bildung komplexer Ionen bei „schwachen" Kationen entwickelt ist, und in welcher Weise der Umfang der Bildung eines komplexen Ions von der Natur des „Neutralteils" abhängt. Die Versuche erstrecken sich zunächst auf die Ermittelung der Vergrösserung der Löslichkeit des Jodsilbers durch Silbernitrat; die Ergebnisse bestätigen die Bildung eines Jodsilber enthaltenden Kations insofern als die nach dem Massenwirkungsgesetz unter gewissen Vereinfachungen abgeleiteten Beziehungen zwischen der Konzentration des Jodsilbers und der des gesamten Silbernitrats, resp. der des Silberions in gewissem Umfange erfüllt ist. Ferner liess sich durch Siedepunktsbestimmungen an einer Lösung von Silbernitrat eine Erniedrigung beim Lösen von Jodsilber, sowie durch Überführungsversuche die Wanderung des Jodsilbers zur Kathode beweisen.

Für andere Silbersalze wurde ebenfalls die Löslichkeit in Silbernitrat bestimmt und mit Hilfe dieser Werte und der Löslichkeit in reinem Wasser, die sogenannte relative Löslichkeit (d. i. der Quotient aus beiden), als Mass der „Elektroaffinität“ berechnet. Die relativen Löslichkeiten sind für: Jodsilber $8{\cdot}9 . 10^6$, Bromsilber $3{\cdot}2 . 10^3$, Chlorsilber $4{\cdot}5 . 10^2$, Cyansilber $2{\cdot}8 . 10^4$.

Des weiteren ermittelte der Verf. die Löslichkeit der Silberhalogenide in Lösungen mit dem betreffenden Halogenion um, entsprechend der Löslichkeit des Silbercyanids in Kaliumcyanid, den Umfang der Bildung komplexer Anionen zu erfahren. Die Reihenfolge, die sich so ergiebt ist Cyansilber, Rhodansilber, Jod-, Brom- und Chlorsilber. — Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass der Verf. die Existenz einer Reihe Doppelsalze bestätigt, resp. angegeben hat. *W. Böttger.*

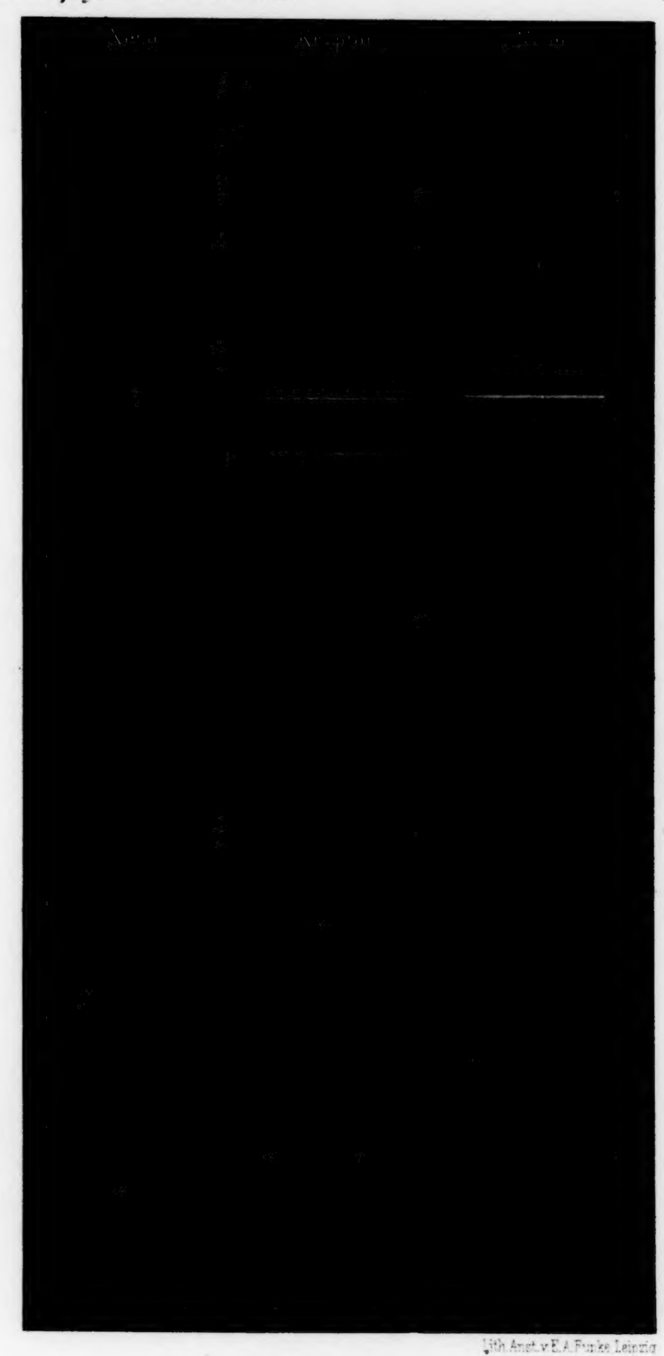
---

82. Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel von P. Walden (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 209—226. 1900). Mit Hilfe der Methode der Messung der Leitfähigkeit für Elektrizität konnte bei den Lösungsmitteln: BCl_3, PCl_3, PBr_3, $SbCl_5$, $SiCl_4$, $SnCl_4 . SO_3$ und Br kein Dissociationsvermögen festgestellt werden, dagegen bei den folgenden in mit der Reihenfolge der Aufführung wachsendem Betrage: S_2Cl_2, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, $POCl_3$, $AsCl_3$ und $SbCl_3$. Aus den gesamten Erfahrungen auf diesem Gebiete ergiebt sich, dass das Dissociationsvermögen nicht in so engem Zusammenhange mit dem Zustand der Sättigung, resp. dem Gehalt an Sauerstoff steht, wie nach dem Verhalten des Wassers und des flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel gewöhnlich angegeben wird. Auch entsprechende Verbindungen derselben Gruppe des periodischen Systems (PCl_3, $AsCl_3$, $PbCl_3$) zeigen eine stark ausgeprägte Abstufung dieser Eigenschaft. Sehr erhebliche Unterschiede der Dissociation zeigen auch die gelösten Stoffe, und zwar steht dieselbe in einem Zusammenhang mit der Natur des gelösten Stoffes. Binäre Salze ($(C_2H_5)_4NJ$ und $(CH_3)_3SJ$ zeigen die grösste Leitfähigkeit, ternäre (CoJ_2) und quarternäre ($FeCl_3$) eine nur in stärker dissociierenden Lösungsmitteln mehr oder weniger deutlich erkennbare Vergrösserung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

In Bezug auf das Verhalten gegen Tribromessigsäure zeigen alle verwendeten Lösungsmittel Übereinstimmung; keine der Lösungen zeigt eine praktisch wahrnehmbare Vergrösserung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

Eine übersichtliche Betrachtung der Erfahrungen ergiebt, dass nur Kombinationen der Elemente der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems: N, P, As, H, O und S, resp. Verbindungen derselben mit Wasserstoff und Halogenen ein messbares Dissociationsvermögen zukommt. Mit dieser Eigenschaft geht immer auch eine messbare Eigenleitfähigkeit parallel. Über die Natur der Ionen können nur Vermutungen geäussert werden, deren Begründung aber eine wesentliche Bereicherung der Auffassung der entsprechenden Verhältnisse in wässeriger Lösung bedeuten würde. *W. Böttger.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



Lith. Anst. v. E. A. Funke Leipzig

Verlag v. Wilhelm Engelmann in Leipzig



Robert Wilhelm [illegible]

